

F. HOFFMANN-LARSEN & Co.  
GRENZACH

JUSTUS LIEBIG'S  
ANNALEN

DER

C H E M I E,

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,  
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

---

BAND 379.

---



LEIPZIG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG

1911.



# Inhaltsanzeige des 379. Bandes.

## Erstes Heft.

	Seite
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:	
Kötz, A., Alicyclische Halogenketone. [Erste Abhandlung.] Über Monohalogenmonoketone aus hexacyclischen Ketonen; von A. Kötz und H. Steinhorst . . . . .	1
Aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a/M.:	
Freund, Martin, und Karl Fleischer, Über die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf einige stickstoffhaltige Substanzen . . . . .	27
Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München:	
Meyer, Kurt H., Zur Kenntnis des Anthracens . . . . .	37
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Upsala:	
Sandqvist, Håkan, Über Phenanthren-2-sulfosäure und einige ihrer Derivate . . . . .	79
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:	
Fries, K., und W. Volk, Über die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und in o-Cumarsäuren. [Zweite Mitteilung.] . . . . .	90
Mitteilung aus dem Laboratorium für Kaffee am Departement für Landwirtschaft, Buitenzorg (Java):	
Gorter, K., Beiträge zur Kenntnis des Kaffees. [Vierte Abhandlung.] . . . . .	110

## Zweites Heft.

Haworth, Walter Norman, William Henry Perkin jun. und O. Wallach, Über dl- und d- $\Delta^2$ -m-Menthenol(8) und dl- und d- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien . . . . .	131
Mitteilung aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Uni- versität Göttingen:	
Borsche, W., und D. Rantscheff, Über 1,3-Dinitro- 2-chlorbenzol und seine Umwandlungen . . . . .	152
Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göt- tingen:	
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der äthe- rischen Öle. [Abhandlung CIII.] . . . . .	182
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der äthe- rischen Öle. [Abhandlung CIV.] . . . . .	215
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen:	
Wislicenus, Wilhelm, und Alexander Ruthing, Über die Desmotropie des Formyldesoxybenzoins . . . . .	229

## Drittes Heft.

Michael, Arthur, und Hans Leupold, Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerungen bei den Alkylbromiden und zur Frage der Ursache des Gleichgewichtszustandes bei um- kehrbaren Reaktionen . . . . .	263
Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:	
Anschütz, Richard, und Max Eugen Scholl: Über die Benzotetrensäuregruppe. [Zweite Abhandlung]. Über die Ketonspaltung der Benzotetrensäure und ihrer Homologen . . . . .	333
Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover von Robert Behrend:	
Ludewig, W., Synthese des 4-Oxyphenanthrens . . . . .	351
Klinckhard, Theodor, Über die Kondensation von $\beta$ -Naphthaldehyd mit Brenzweinsäure . . . . .	362
Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Sulfonierung des Benzols“ . . . . .	376
Nachtrag zu der Abhandlung von Behrend und Struve: „Über die Oxydation des Methyluracils“ . . . . .	377



# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

379. Band.

## Alicyclische Halogenketone;

von *Arthur Kötz*.

[Erste Abhandlung.]

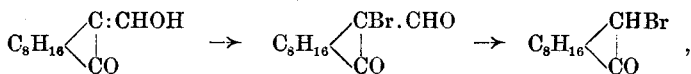
## Über Monohalogenmonoketone aus hexacyclischen Ketonen;

von *A. Kötz* und *H. Steinhorst*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 1. Dezember 1910.)

In der Chemie der alicyclischen Verbindungen hat man sich dem Studium der im *Kern nur einfach* halogen-substituierten Produkte der *Monoketone* in den Gruppen vom *Cyclopropan* bis zum *Cyclooctan* hin wenig gewidmet. Als Verbindungen dieser Art kommen in Betracht das von Brühl<sup>1)</sup> aus dem Oxymethylenmenthon über das Bromformylmenthon gewonnene Brommenthon,



dem die Konstitution eines Methyl-3-isopropyl-6-brom-2-menthanons-1 zuzuschreiben ist, und das Chlormenthon oder Methyl-3-isopropyl-6-chlor-6-menthanon-1, das v. Baeyer,<sup>2)</sup> wenn auch im unreinen Zustand, erhielt, als er das sich aus Menthon, Amylnitrit und Acetylchlorid

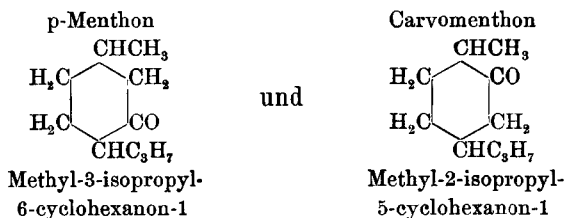
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2176 (1904).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1586 (1895).

bildende Bisnitrosomenthon durch alkoholische Salzsäure in ein Chlormenthon und eine Menthonbisnitrosylsäure  $C_{10}H_{17}(N_2O_2H)O$  überführte. Die Frage, welche Stellung das Halogen beim *direkten* Chlorieren oder Bromieren des Menthons einnimmt, ist noch nicht geprüft worden; ebensowenig liegen über die Einführung *nur eines* Halogenatoms in Monoketone der Cyclohexanreihe oder anderer einfacher Ringsysteme ausreichende Erfahrungen vor.

Der erste Abschnitt unserer Abhandlung beschäftigt sich mit der Erforschung der Bedingungen für die Einführung eines Chlor- oder Bromatoms an Stelle eines Wasserstoffatoms in das Cyclohexanon, das einfachste Monoketon der Cyclohexanreihe. Von Bedeutung ist dabei, in welche Stellung zur Carbonylgruppe das Halogenatom tritt und der Vergleich mit den Ergebnissen, die bei der Monohalogenisierung des Cyclopentanons und Cycloheptanons beobachtet wurden. Im Anschluß an diese Erörterungen berichten wir über den Einfluß der Stellung *eines* Substituenten (d. h. der Alkylgruppe) zum Carbonyl in Monoalkylmonoketonen der Cyclohexanreihe auf die Substitution eines *Kernwasserstoffatoms* durch Halogene bei direkter Halogenisierung. Für die Untersuchung wurden die drei Methylcyclohexanone: *Methyl-2-cyclohexanon-1*, *Methyl-3-cyclohexanon-1* und *Methyl-4-cyclohexanon-1* gewählt.

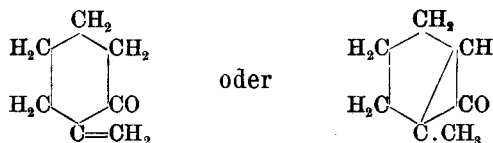
Untersuchungen über die Bildung von Monohalogenmenthon und Monohalogencarvomenthon (oder Monohalogenetetrahydrocarvon) bei direkter Halogenisierung von



sollten Aufschluß über den Einfluß *zweier* Substituenten (d. h. Alkylgruppen) in Dialkylmonoketonen der Cyclo-

hexanreihe auf den Eintritt des Halogens in den Kern geben.

Für die angeführten Ortsbestimmungen in alicyclischen Verbindungen erwiesen sich die Abspaltungen von Halogenwasserstoff, die zu *einfach ungesättigten Cycloketonen* führen, von großem Vorteil, da, wie wir im folgenden ausführen werden, die Konstitution der erhaltenen Monoketone der Cyclohexenreihe dank Wallachs Forschungen feststeht oder von uns festgestellt werden konnte. Wir erweiterten unsere Untersuchungen insofern, als wir durch Hydrolyse der von uns gewonnenen *Monohalogenverbindungen* neue *Monooxymonoketone* oder *Cycloketosen* der Cyclohexanreihe darstellten, die uns u. a. hauptsächlich deshalb interessierten, weil sie unter Wasserabspaltung entweder zu den aus Halogenverbindungen erhaltenen Cyclohexen-2-onen-1 oder zu ihnen isomeren ungesättigten Cycloketonen mit einer semicyclischen Äthylenbindung oder einer Diagonalbindung führen konnten.

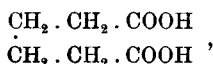


Es stellte sich heraus, daß die Abspaltung von *Halogenwasserstoff* und von *Wasser* zu identischen Verbindungen führten. Die Versuche ermöglichten die Darstellung einiger bisher unbekannter Cyclohexenone und zeigten neue Wege zur Gewinnung des  $\Delta^4$ -Menthenons und Carvotanacetons:



# I. Über die Einführung eines Atoms Halogen in monocyclische gesättigte Monoketone.

Nach den Angaben in der Literatur entstehen beim Bromieren gesättigter hexacyclischer Monoketone<sup>1)</sup> in den meisten Fällen Polybromketone. Zelinsky<sup>2)</sup> berichtet, daß er beim direkten Bromieren des Methyl-3-cyclohexanons-1 in einer geringen Ausbeute zu einem Monobrom-methyl-3-cyclohexanon-1 gelangt sei, hat aber über die Konstitution desselben keine Untersuchung angestellt. Kötz<sup>3)</sup> und Götz ist es gelungen, Brom-2-cyclohexanon-1 aus 1 Mol. Brom und Cyclohexanon in einer für eingehende Untersuchungen hinreichenden Menge zu gewinnen. Daß das Brom in eine der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen eintreten würde, war bei der leichten Beweglichkeit der in diesen Gruppen befindlichen, durch die reaktivierende Gruppe —CO— induzierten Wasserstoffatome vorauszusehen; bewiesen wurde es u. a. durch die Oxydation des aus Brom-2-cyclohexanon-1 durch Hydrolyse gewonnenen Oxy-2-cyclohexanons-1 nach Versuchen von Kötz und Takens (Göttingen, Dissertation 1910) zu Adipinsäure



während Brom-3-cyclohexanon-1 und Brom-4-cyclohexanon-1 Glutarsäure bzw. Bernsteinsäure hätten geben müssen.

Über die Gewinnung des Chlor-2-cyclohexanons-1 berichten Kötz<sup>4)</sup> und Grethe. Die Halogenisierungsversuche mit *Cyclopentanon*<sup>5)</sup> und *Cycloheptanon*<sup>6)</sup> ergaben, daß das pentacyclische Keton sich leicht chlorieren aber

<sup>1)</sup> Diese Annalen **343**, 40 (1905); Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3338, 2567 (1899).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2695 (1902).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **358**, 195 (1908).

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. **80**, 487 (1910).

<sup>5)</sup> Dissertation Steinhorst und Takens, Göttingen 1910.

<sup>6)</sup> Dissertation Kárpáti, Göttingen 1910.

schwierig bromieren läßt, das Suberon sich dagegen ähnlich dem Cyclohexanon in Chlor-2-cycloheptanon-1 und Brom-2-cycloheptanon-1 überführen läßt.

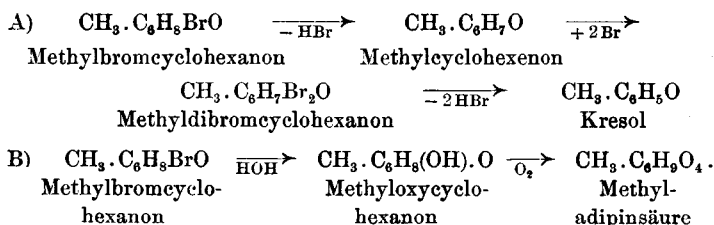
## II. Über den Einfluß der Stellung des Substituenten zur Carbonylgruppe in hexacyclischen Monoalkylmonoketonen auf den Austausch eines Kern- wasserstoffatoms durch Halogen.

Wir zogen die drei Stellungsisomeren Ortho-, Meta- und Paramethylcyclohexanon in den Kreis unserer Untersuchung, um die Konstitution der aus ihnen und den Halogenen Brom und Chlor erhaltenen Monohalogenmethylcyclohexanone festzustellen.

Die Frage, ob das Halogen in den Kern oder in die Seitenkette eintritt, läßt sich dahin beantworten, daß bei unserem Halogenisierungsverfahren das *Halogen in den Kern* eingeführt wird und zwar in *Orthostellung* zum *Carbonyl*.

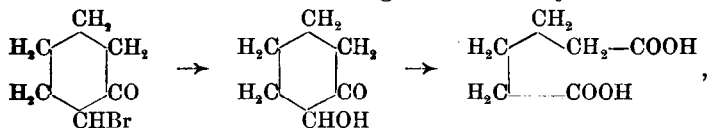
Über den Einfluß des *Methyls* hat sich ergeben, daß es eine *abstoßende Wirkung auf* das *Halogen* ausübt. Dasselbe tritt in Meta- oder Parastellung zum Methyl.

Daß das Halogen in den *Kern* der Methylcyclohexanone eingetreten ist, geht aus folgenden Umsetzungen hervor, die von den Halogenmethylcyclohexanonen zu Kresolen und Methyladipinsäuren, Abkömmlingen der Benzol- und Fettreihe mit *intakter* Methylgruppe führen:



Die Wiedergabe dieser Übergänge in Konstitutionsformeln erfolgt erst weiter unten, nachdem die Frage über die Konstitution der Methylhalogen-cyclohexanone eingehend genug behandelt worden ist.

Die von Kötz und Takens aus dem Monobrom-cyclohexanon über das Oxy-cyclohexanon durch Oxydation des letzteren bewirkte Bildung von Adipinsäure beweist, daß das Brom in Orthostellung zum Carbonyl steht:

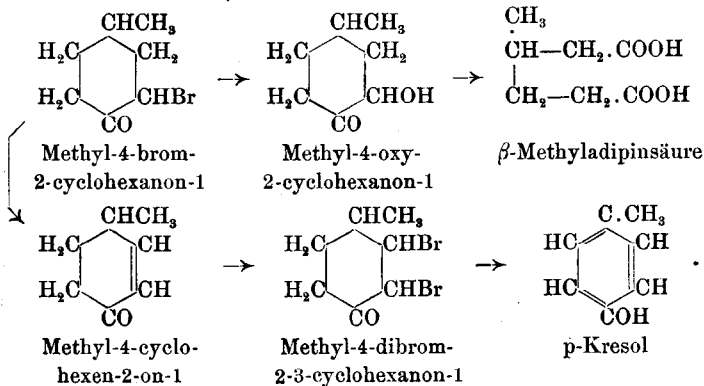


denn Brom-3-cyclohexanon-1 oder Brom-4-cyclohexanon-1 hätten über Oxy-3-cyclohexanon-1 bzw. Oxy-4-cyclohexanon-1 Glutarsäure bzw. Bernsteinsäure geben müssen.

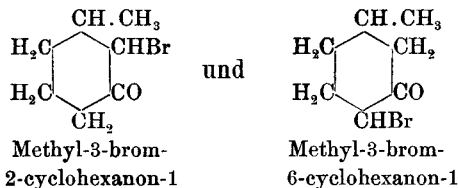
Die Überführung der Halogenmethylcyclohexanone in Methyladipinsäuren beweist demnach nicht nur den Eintritt des Halogens in den *Kern*, sondern auch den Eintritt in die *Orthostellung* zum *Carbonyl*.

Für den Beweis der Behauptung, daß das Halogen in die *Meta*- oder *Parastellung* zum Methyl tritt, mögen die näheren Verhältnisse bei jedem der drei Methylcyclohexanone besonders abgehandelt werden.

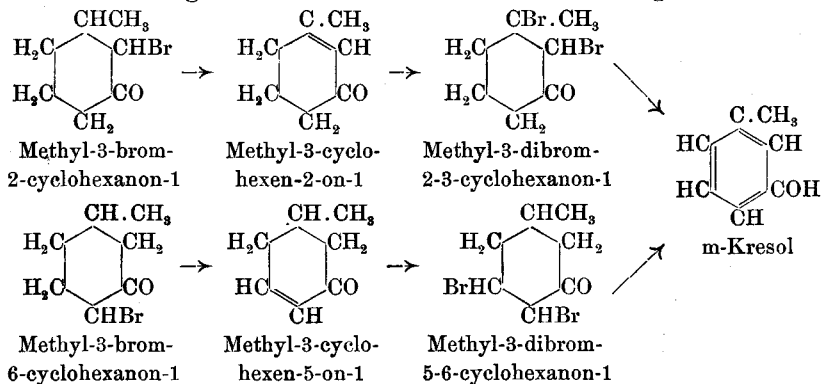
Für ein aus *Methyl-4-cyclohexanon-1* und Brom sich bildendes *Methyl-4-bromcyclohexanon-1* kommt unter den beiden berechtigten Voraussetzungen, daß das Brom in den Kern und in die Orthostellung zur Carbonylgruppe tritt, nur die Formel als Methyl-4-brom-2-cyclohexanon-1 in Betracht. Die folgenden Formelbilder mögen dessen Überführung in p-Kresol und  $\beta$ -Methyladipinsäure veranschaulichen:



Für das aus Methyl-3-cyclohexanon-1 und Brom zu erwartende Methyl-3-bromcyclohexanon-1 kommen unter den obigen Voraussetzungen zwei stellungsisomere in Betracht:



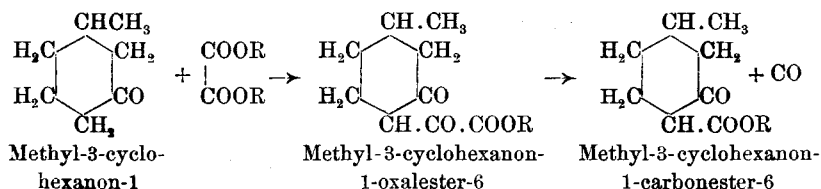
In diesem Falle ist die Konstitutionsermittlung des aus dem Bromid durch Bromwasserstoffabspaltung entstehenden Methyl-3-cyclohexenons-1 von großer Wichtigkeit, da, wie aus folgenden Formelbildern hervorgeht, die Bildung von Metakresol keinen Rückschluß gestattet:



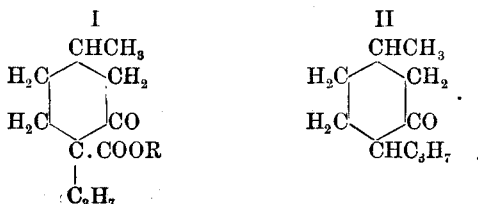
Daß die Einwirkung des Broms zu dem Methyl-3-brom-6-cyclohexanon-1 führt, läßt sich aus der Bildung des Methyl-3-cyclohexen-5-ons-1 schließen, für dessen Konstitutionsermittlung folgendes zu erwähnen ist:

Die Eigenschaften des ungesättigten Ketons stimmen nicht mit denen des von Knoevenagel<sup>1)</sup> als *Methyl-3-cyclohexen-2-on-1* (3-Methyl-Δ<sub>2</sub>-keto-R-hexen) angesprochenen Ketons überein, sondern es ist identisch mit dem von Kötze und seinen Mitarbeitern Hesse, Bieber, Götz und Grethe gewonnenen Methyl-3-cyclohexen-5-on-1.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 281, 98 (1894); 288, 355 (1895).

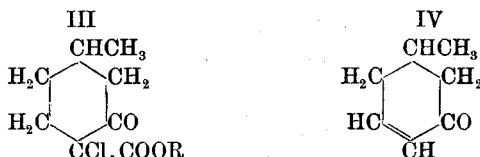


Für den Eintritt des Oxalesters in die Parastellung zum Methyl spricht der Umstand, daß der aus dem Methyl-3-cyclohexanon-1-carbonester-6 durch Isopropylierung entstandene Methyl-3-isopropyl-6-cyclohexanon-1-carbonester-6 (I) nach dem Verseifen ein mit dem natürlichen Menthon identisches Methyl-3-isopropyl-6-cyclohexanon-1 (II) ergab.



Aus dem Methyl-3-cyclohexanon-1-carbonester-6 wurde nun auf folgenden Wegen das Methyl-3-cyclohexen-5-on-1 gewonnen. Der Ester wurde chloriert und bromiert; da das Wasserstoffatom an dem Kohlenstoffatom zwischen den beiden reaktivierenden Carbonylgruppen am reaktionsfähigsten ist, darf der Halogenester mit Sicherheit als Methyl-3-chlor-6-cyclohexanon-1-carbonester-6 (III) angesehen werden.

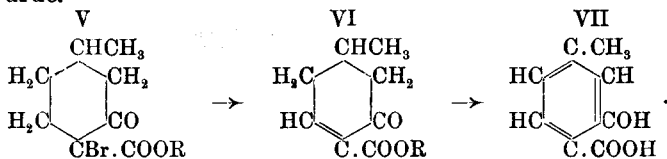
Unter gleichzeitiger Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff ließ er sich<sup>1)</sup> zu dem Methyl-3-cyclohexen-5-on-1 (IV) abbauen.



<sup>1)</sup> Dissertation Bieber, Göttingen 1906.

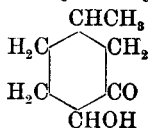


Auf folgendem zweiten Wege gelang dessen Gewinnung ebenfalls: Methyl-3-brom-6-cyclohexanon-1-carbonester-6 (V) wurde durch Bromwasserstoffabspaltung in den Methyl-3-cyclohexen-5-on-1-carbonester-6 oder Methyl-4- $\Delta^{2,6}$ -dihydrohomosalicylsäureester (VI) übergeführt, dessen Konstitution infolge seiner Überführung in Methyl-4-homosalicylsäure (VII) einwandfrei nachgewiesen wurde.



Der Methyl-3-cyclohexen-5-on-1-carbonester-6 gab nun bei dem Verseifen<sup>1)</sup> ebenfalls das Methyl-3-cyclohexen-5-on-1. Aus der Identität der Methyl-3-cyclohexenone-1 aus den Methyl-3-halogen-6-cyclohexanon-1-carbonestern-6 und dem Methyl-3-halogen-cyclohexanon-1, das aus Methyl-3-cyclohexanon-1 und Halogen gewonnen wurde, geht hervor, daß das *Halogen* ebenso wie der Oxalsäurerest in die *Parastellung* zum Methyl im Methyl-3-cyclohexanon-1 tritt. Hiermit steht im engen Zusammenhange das Ergebnis eines Versuches von Kötze und Grethe<sup>2)</sup>, welche feststellten, daß bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Methyl-3-cyclohexanon-1 ebenfalls die CO<sub>2</sub>-Gruppe in Parastellung zur Methylgruppe trat. Die *Methylgruppe* übte demnach eine *abstoßende* Wirkung aus.

Das aus dem Methyl-3-halogen-6-cyclohexanon-1 durch Hydrolyse gewonnene Methyl-3-oxy-6-cyclohexanon-1



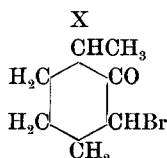
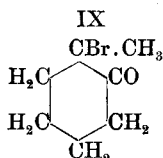
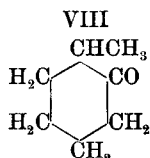
gab unter Wasserabspaltung ebenfalls das Methyl-3-cyclohexen-5-on-1 (IV) und ging bei der Oxydation in  $\beta$ -Methyl-

<sup>1)</sup> Dissertation Grethe 1909.

<sup>2)</sup> Dissertation 1909.

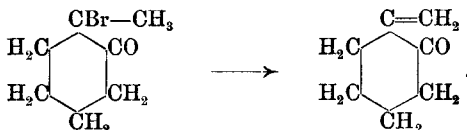
adipinsäure über. Diese Tatsachen stehen mit der angenommenen Konstitution der betreffenden Verbindungen im besten Einklang.

Für das dritte Methylcyclohexanon, das Methyl-2-cyclohexanon-1 (VIII), kommen als Monohalogensubstitutionsprodukte, die das Halogen im Kern und an einem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome aufweisen, die beiden stellungsisomeren Methyl-2-brom-2-cyclohexanon-1 (IX) und Methyl-2-brom-6-cyclohexanon-1 (X) in Betracht.



Das Experiment mußte entscheiden, ob das Methyl wie bei dem Methyl-3-cyclohexanon-1 eine abstoßende Wirkung ausübt, oder ob der tertiäre Wasserstoff der Gruppierung  $>\text{CH}.\text{CH}_3$  sich leichter gegen Halogen austauscht, als eines der beiden Wasserstoffatome in der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe. Diese Frage ließ sich zunächst durch die Konstitutionsermittlung des sich aus ihm durch Halogenwasserstoffabspaltung bildenden Methyl-2-cyclohexenons-1 beantworten.

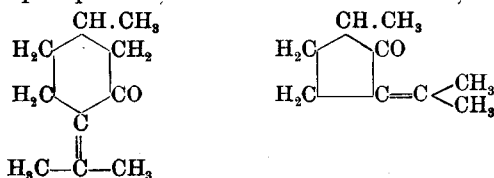
Außer den beiden Methyl-2-cyclohexenonen-1 könnte noch ein Methen-2-cyclohexanon-1 entstehen, da ja das Halogen des Methyl-2-brom-2-cyclohexanons-1 mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe als Halogenwasserstoff auszutreten die Möglichkeit hat.



Im Folgenden sei der Beweis geführt, daß das aus Methyl-2-cyclohexanon-1 und Brom entstehende Methyl-2-bromcyclohexanon-1 unter Bromwasserstoffabspaltung in das Methyl-2-cyclohexen-5-on-1 übergeht und deshalb

als Methyl-2-brom-6-cyclohexanon-1 zu bezeichnen ist. Das ungesättigte Keton entspricht nämlich in seinen Eigenschaften nicht dem von Wallach<sup>1)</sup> erhaltenen und als Methyl-2-cyclohexen-2-on-1 (1,2-Methylcyclohexenon) zu bezeichnenden Cyclohexenonabkömmling.

Daß in dem ungesättigten Keton auch nicht das Methen-2-cyclohexanon-1 vorliegt, geht aus seiner Beständigkeit hervor, die es bei den Versuchen, es hydrolytisch in Formaldehyd und Cyclohexanon zu spalten, zeigt. Denn dieses hätte sich analog dem Pulegon und dem Campherphoron, die nach Wallachs<sup>2)</sup> Versuchen



unter Wasseraufnahme in Aceton und Methyl-3-cyclohexanon-1 bzw. Methyl-2-cyclopentanon-1 zerfallen, in der angeführten Weise zerlegen lassen müssen.

### III. Über den Einfluß der Stellung der Substituenten zum Carbonyl in hexacyclischen Dialkylmonoketonen auf den Ersatz eines Kernwasserstoffatoms durch Halogen.

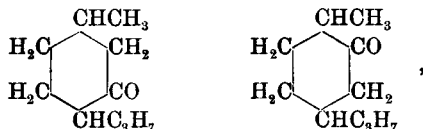
Die Studien über die Einführung eines Halogenatoms in das Cyclohexanon und seine drei Monomethyl-derivate haben ergeben, daß das Halogen in Ortho-stellung zur Carbonylgruppe und in Meta- oder in Para-stellung zum Methyl, dessen abstoßende Wirkung erkannt wurde, tritt.

Nach Klarlegung der Verhältnisse bei den einfacheren hexacyclischen Ketonen wurde der Einfluß der Stellung zweier Alkylgruppen zum Carbonyl auf den Eintritt eines Halogenatoms in Dialkylmonoketone kennen zu lernen gesucht.

<sup>1)</sup> Diese Annalen **329**, 368 (1903), **359**, 303 (1908); Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2823 (1902).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **289**, 338 (1896); **331**, 397 (1904).

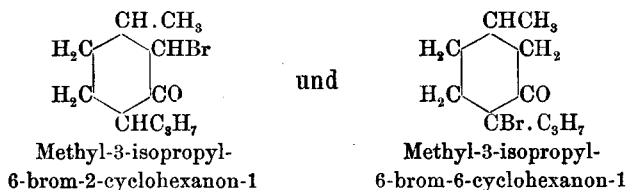
Für den Beginn derartiger Untersuchungen schienen Verbindungen, die an zwei verschiedenen R-Kohlenstoffatomen je ein Alkyl besitzen, und von diesen die beiden Paramenthanone, das Methyl-3-isopropyl-6-cyclohexanon-1 (Menthon) und das Methyl-2-isopropyl-5-cyclohexanon-1 (Carvomenthon, Tetrahydrocarvon)



besonders geeignet, da sie verhältnismäßig leicht zugänglich und die Beziehungen zu ihnen entsprechenden, einfach ungesättigten Ketonen vor allem durch Wallachs Arbeiten festgelegt worden sind.

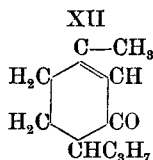
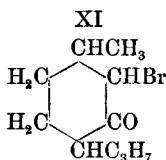
Über das Verhalten der durch die Untersuchungen Knoevenagels, sowie von Angeli, Rimini und Spica und von Kötz und Michels zugänglichen 4 Metamenthanone wird in späteren Abhandlungen im Zusammenhange mit den Studienergebnissen über Orthomenthanone — von denen zurzeit zwar keiner der vier möglichen Isomeren existiert, aber Kötz und Anger das Methyl-3-isopropyl-2-cyclohexanon-1 und das Methyl-3-isopropyl-4-cyclohexanon-1 zu gewinnen bestrebt sind — berichtet werden.

Beim Bromieren vom Methyl-3-isopropyl-6-cyclohexanon-1 oder Menthon sind zwei Monobromderivate zu erwarten, unter der Voraussetzung, daß das Halogen in den Kern in Orthostellung zur Carbonylgruppe tritt:

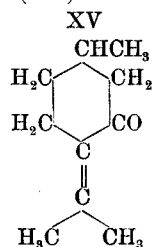
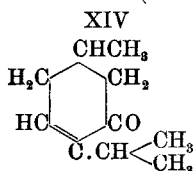
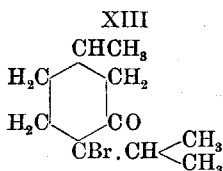


Daß die Reaktion zur Bildung des zweiten der beiden Stellungsisomeren führt, geht aus Folgendem hervor.

Die Eigenschaften des Brommenthons stimmen nicht mit dem von Brühl<sup>1)</sup> aus dem Oxymethylenmenthon über das Bromformylmenthon gewonnenen Brommenthon (XI) überein; ferner ist das aus dem Monobrommenthon durch Bromwasserstoffabspaltung erhaltene einfache ungesättigte Keton nicht identisch mit dem  $\Delta^1$ -Menthenon-3 [Methyl-3-isopropyl-6-cyclohexen-2-on-1] (XII), das Wallach<sup>2)</sup> charakterisierte:



Daß beim Bromieren von Menthon das Methyl-3-isopropyl-6-brom-6-cyclohexanon-1 (XIII) entsteht, ließ sich endgültig auf Grund folgender Überlegungen beweisen. Bildet sich der abgespaltene Bromwasserstoff unter Zuhilfenahme des Wasserstoffatoms aus dem Kern, so ergibt sich die Bildung von  $\Delta^4$ -Menthenon-3 [Methyl-3-isopropyl-6-cyclohexen-5-on-1] (XIV), beteiligt sich jedoch das tertiäre Wasserstoffatom der Isopropylgruppe, so resultiert das  $\Delta^{4(8)}$ -Menthenon-3 (Pulegon) (XV).



In der Tat gelang es uns, das Brommenthon in das  $\Delta^4$ -Menthenon-3 überzuführen, das Urban und Kremers<sup>3)</sup> und Wallach<sup>4)</sup> erhielten und charakterisierten.

<sup>1)</sup> a. a. O.

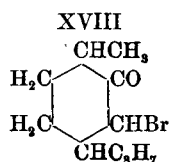
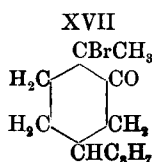
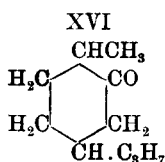
<sup>2)</sup> Diese Annalen **362**, 272 (1908).

<sup>3)</sup> Amer. chem. Journ. **16**, 395 (1894); **18**, 762 (1894).

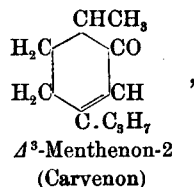
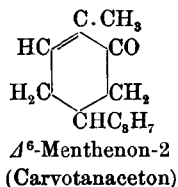
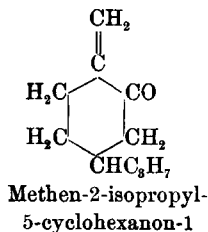
<sup>4)</sup> Diese Annalen **305**, 272 (1899); **362**, 275 (1908); Göttinger Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften **1903**, 229 ff.; Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2505 (1906).

v. Baeyer<sup>1)</sup> gewann *indirekt* das Methyl-3-isopropyl-6-brom-6-cyclohexanon, indem er aus Menthon und Amylnitrit und Salzsäure Bisnitrosomenthon gewann, das er durch Bromwasserstoff und Eisessig in Brommenthon und Menthonbisnitrosylsäure spaltete. Das aus dem Brommenthon durch Bromwasserstoffabspaltung erhaltene ungesättigte Keton  $C_{10}H_{16}O$  war mit dem aus dem Nitrosochlorid des Menthens erhaltenen identisch; so ist an der von uns angenommenen Stellung des Halogens im Sechsering des Menthons nicht mehr zu zweifeln. Die Eigenschaften des reinen Brom- und Chlormenthons konnten erst von uns festgestellt werden, da v. Baeyer dieselben nicht näher erforscht hat.

Bei der Einwirkung von Brom und Chlor auf das Methyl-2-isopropyl-5-cyclohexanon-1 (XVI) oder Carvomenthon (Tetrahydrocarvon) war mit der Möglichkeit der Bildung der beiden Isomeren Methyl-2-isopropyl-5-brom-2-cyclohexanon-1 (XVII) und Methyl-2-isopropyl-5-brom-6-cyclohexanon-1 (XVIII) zu rechnen.



Welches der beiden Bromketone sich bildete, läßt sich durch Überführung in das entsprechende ungesättigte Keton ermitteln. Hierbei sind in Betracht zu ziehen:



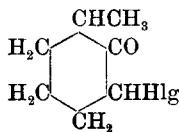
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1587 (1895).

Da das durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus dem Bromketon erhaltene ungesättigte Keton identisch mit dem  $\Delta^6$ -Menthenon-2 oder Carvotanacetone war, für das von Semmler<sup>1)</sup> durch den Abbau zu Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure die Konstitution festgelegt worden ist, so hat in diesem Falle die Methylgruppe *keine* abstoßende Wirkung ausgeübt; es ist somit der *tertiäre* Wasserstoff der dem Carbonyl benachbarten Methingruppe durch Halogen ersetzt worden.

## Experimenteller Teil.

### I. Über Methyl-1-cyclohexanon-2.

#### 1. Halogen-3-methyl-1-cyclohexanon-2,



##### a) Brom-3-methyl-1-cyclohexanon-2.

Je 25 g des Methyl-1-cyclohexanons-2, die sich mit 20 ccm Wasser und 11,2 g gefälltem Calciumcarbonat in einer Woulffschen Flasche befinden, werden nach der von Kötze<sup>2)</sup> und Götz angegebenen Methode durch 33,5 g Brom bromiert. Jod erweist sich als guter Katalysator. Ist fast alles Calciumcarbonat in Form von Calciumbromid in Lösung gegangen, wird die Bromierung abgebrochen und das entstandene Monobromid ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt zwischen 105—107 bei 12 mm.

0,1876 g gaben 0,1830 AgBr.

	Ber. für $C_7H_{11}OBr$	Gef.
Br	41,84	41,51

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 895 (1894).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 358, 195 (1908).

b) *Chlor-3-methyl-1-cyclohexanon-2.*

Je 25 g Methyl-1-cyclohexanon-2, die sich mit 20 ccm Wasser und 11,2 g Calciumcarbonat in einem Gefäß befinden, werden unter gelinder Kühlung langsam chloriert. Die Gegenwart von Jod beschleunigt die Reaktion. Nach etwa 4 Stunden ist alles Calciumcarbonat durch die sich bildende Salzsäure gelöst. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie bei dem Bromderivat. Siedep. 98—100° bei 15 mm.

0,1690 g gaben 0,1903 AgCl.

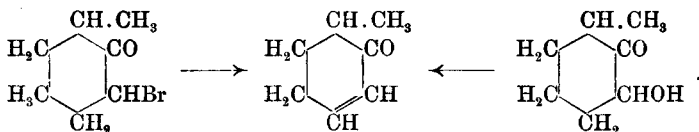
	Ber. für $C_7H_{11}OCl$	Gef.
Cl	24,00	24,01

2. *Oxy-3-methyl-1-cyclohexanon-2.*

Je 10 g Chlor-3-methylcyclohexanon-2 werden mit 30 g Pottasche und 30 g Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion auf dem Sandbade lebhaft gekocht. Nach etwa 4 Stunden ist die Verseifung beendet. Das gebildete Oxyketon wird abgehoben und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Es ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, mit Wasserdämpfen kaum flüchtiges Öl vom Siedep. 85—87° unter 13 mm Druck.

0,2010 g gaben 0,4825  $CO_2$  und 0,1659  $H_2O$ .

	Ber. für $C_7H_{12}O_2$	Gef.
C	65,6	65,47
H	9,4	9,45

3. *Methyl-1-cyclohexen-3-on-2,*a) *aus Brom-3-methyl-1-cyclohexanon-2.*

Je 30 g Bromketon werden in 150 ccm wasserfreiem Äther gelöst und mit der dreifachen berechneten Menge Anilin versetzt. Nach  $\frac{1}{4}$  stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Abspaltung des Bromwasserstoffs beendet. Die vom bromwasserstoffsäuren Anilin abfiltrierte



ätherische Lösung wird zu einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Oxalsäure gegeben. Das ungesättigte Keton wird nun mit Wasserdampf abgeblasen und, da es in Wasser ziemlich leicht löslich ist, nach dem Sättigen mit Pottasche im Ausätherungsapparat extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und das Öl fraktioniert. Bei 172—174° geht ein wasserhelles stark lichtbrechendes Öl von angenehmem Geruch über. Um das Keton ganz rein zu erhalten, wurde es als Semicarbazon abgeschieden und aus diesem durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Erwärmen mit der doppelten Menge verdünnter Schwefelsäure wiedergewonnen. Der Siedepunkt des gereinigten Ketons lag bei 172—173°.

0,2062 g gaben 0,5802 CO<sub>2</sub> und 0,1680 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	76,4	76,68
H	9,1	9,10

Sein *Semicarbazon* zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzp. 177—178°.

0,1846 g gaben 42,28 cem Stickgas bei 23° und 740 mm Druck.

0,1937 g „ 0,4081 CO<sub>2</sub> und 0,1397 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für. C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.
C	57,5	57,46
H	7,8	8,07
N	25,1	24,99

b) aus *Oxy-3-methyl-1-cyclohexanon-2*.

Je 5 g Oxyketon werden mit 20 g wasserfreier Oxalsäure 10—15 Minuten auf 110° erhitzt. Die Oxalsäure wird dann in Wasser gelöst und das ungesättigte Keton durch Ausäthern gewonnen. Aus 5 g gewinnt man etwa 2 g bei 172—173° siedendes Methyl-1-cyclohexen-3-on-2, das durch das bei 177—178° schmelzende Semicarbazon charakterisiert wurde.

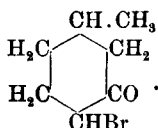
0,2196 g gaben 0,6160 CO<sub>2</sub> und 0,1776 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	76,4	76,50
H	9,1	9,05

## II. Über Methyl-1-cyclohexanon-3.

## 1. Halogen-4-methyl-1-cyclohexanon-3.

## a) Brom-4-methyl-1-cyclohexanon-3,



Die Bromierung des aus Pulegon durch Hydrolyse gewonnenen Methyl-1-cyclohexanons-3 geschah wie oben; über die Reingewinnung ist folgendes hinzuzufügen. Da der ätherische Auszug nach etwa 24 stündigem Stehen über Natriumsulfat oft so starke Verharzung aufwies, daß eine Destillation unmöglich wurde, wurde so verfahren:

Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Natriumsulfat als Trockenmittel versetzt und während 1 Stunde im Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das dunkel gefärbte Bromprodukt ließ sich dann im luftverdünnten Raume bei 103—105° unter 12 mm Druck destillieren. Es muß möglichst konstante Temperatur eingehalten werden, die man leicht mit Hilfe eines Luftbades erzielen kann, da bei geringer Überhitzung Zersetzung der höher bromierten Produkte eintritt. Das Brom-4-methyl-1-cyclohexanon-3 wurde meist nur in 40—50 Proz. Ausbeute erhalten; bereits bei der Destillation schied sich ein geringer Teil als feste Masse ab. In einer Kältemischung erstarrte das ganze Produkt; bei Zimmertemperatur schmolz es größtenteils wieder. Die bei Zimmertemperatur festen Teile wurden auf Ton gestrichen und aus Ligroin umkrystallisiert in kleinen Tafeln vom Schmelzpt. 83—84° erhalten.

I 0,1578 g krystallisierte Substanz gaben 0,1550 AgBr.

II. 0,1638 g des Öles gaben 0,1579 AgBr.

	Ber. für	Gef.	
	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OBr}$	I	II
Br	41,84	41,80	41,02

Die Analyse des öligen Produktes stimmt nicht gut, da es an der Luft schwach raucht.

b) *Chlor-4-methyl-1-cyclohexanon-3.*

Die Chlorierung geschah unter den im Abschnitte I mitgeteilten Bedingungen. Die Versuchsmaßregeln, die bei der Gewinnung des Brom-4-methyl-1-cyclohexanons-3 Erwähnung fanden, müssen auch hier berücksichtigt werden. Der Siedepunkt liegt bei 12 mm Druck zwischen 96 und 98°. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proz. Das Chlorderivat wurde ebenfalls in fester und flüssiger Form erhalten. Die feste Modifikation wurde aus Ligroin in Form seidenglänzender Nadeln vom Schmelzpt. 61—62° erhalten.

I. 0,1893 g der krystallisierten Substanz gaben 0,1828 AgCl.

II. 0,1740 g des Öles gaben 0,1674 AgCl.

	Ber. für $C_7H_{11}OCl$	I	Gef. II
Cl	24,0	23,9	23,8

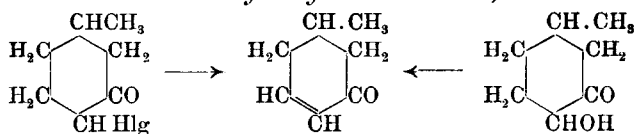
2. *Oxy-4-methyl-1-cyclohexanon-3.*

Je 15 g Chlor-4-methyl-1-cyclohexanon-3 werden mit 45 g Pottasche in 45 ccm Wasser auf dem Sandbade lebhaft gekocht, bis keine Chlorreaktion mehr nachweisbar ist; in etwa 4 Stunden ist die Verseifung beendet. Das mit Natriumsulfat getrocknete Öl siedet bei 14 mm Druck zwischen 88 und 90°.

0,2000 g gaben 0,4830  $CO_2$  und 0,1654  $H_2O$ .

	Ber. für $C_7H_{12}O_2$	Gef.
C	65,6	65,85
H	9,4	9,25

3. *Methyl-1-cyclohexen-4-on-3,*



a) *aus Brom-4-methyl-1-cyclohexanon-3.*

Zu 30 g Bromketon in 150 ccm absolutem Äther wird die dreifache berechnete Menge frisch destillierten Anilins gegeben. Um die Abspaltung des Bromwasser-

stoffes vollständig zu machen, wird 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird zur Abscheidung des bromwasserstoffsäuren Anilins in den Eisschrank gestellt. Das überschüssige Anilin wird mit der berechneten Menge Oxalsäure, die in Wasser gelöst ist, abgeschieden. Das ungesättigte Keton wird mit Wasserdampf abgeblasen und im Ausätherungsapparat aus der vorher mit Pottasche gesättigten Lösung extrahiert. Die Ausbeute ist sehr gering. Erst aus mehreren hundert Gramm Bromketon wurden etwa 2 g Methyl-1-cyclohexen-4-on-3 vom Siedep. 188—190° erhalten. Versuche, nur die berechnete oder doppelte Menge Anilin anzuwenden, ergaben kein halogenfreies Produkt. Da bei der Wasserdampfdestillation immer Verharzung eintrat, wurde sie umgangen und das Keton direkt aus der durch wäßrige Oxalsäure vom Anilin befreiten Lösung ausgeäthert. Aber auch bei diesem Verfahren waren die Ausbeuten äußerst geringe, was wohl an der außerordentlichen Kondensationsfähigkeit des Methyl-1-cyclohexen-4-ons-3 liegen muß.

0,1937 g gaben 0,5426 CO<sub>2</sub> und 0,1571 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	76,4	76,40
H	9,1	9,07

Das Semicarbazon schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 159—160° (Bieber, Dissertation Göttingen 1905, gibt 158—159° an).

b) aus *Chlor-4-methyl-1-cyclohexanon-3*.

Die Versuche ergaben ganz unbrauchbare Resultate.

c) aus *Oxy-4-methyl-1-cyclohexanon-3*.

Je 5 g Oxyketon werden mit 20 g entwässerter Oxalsäure ungefähr 15 Minuten auf etwa 110° erhitzt. Es muß darauf geachtet werden, daß das Erhitzen nicht zu lange geschieht und auch die Temperatur nicht zu hoch ist, da sonst die Ausbeuten stark beeinträchtigt werden. Die Ausbeute ist schlecht im Gegensatz zu den aus dem Oxy-3-methyl-1-cyclohexanon-2 und Oxy-3-

methyl-1-cyclohexanon-4 gewonnenen ungesättigten Ketonen. Der Siedepunkt des erhaltenen Methyl-1-cyclohexen-4-ons-3 lag wieder zwischen 188 und 190°.

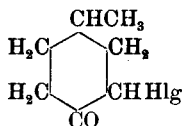
0,2143 g gaben 0,6025 CO<sub>2</sub> und 0,1725 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	76,4	76,68
H	9,1	9,00

Das Semicarbazon schmolz bei 159—160°.

### III. Über das Methyl-1-cyclohexanon-4.

#### 1. Halogen-3-methyl-1-cyclohexanon-4.



a) *Brom-3-methyl-1-cyclohexanon-4* wurde aus Brom und Methyl-1-cyclohexanon-4 nach der oben gegebenen Vorschrift in einer Ausbeute von etwa 45 Proz. gewonnen. Bei 14 mm Druck wurde sein Siedepunkt zwischen 112 und 113° gefunden. Es ist ein hellgelbes, die Schleimhäute unangenehm reizendes Öl.

0,2108 g gaben 0,2062 AgBr.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> Br	Gef.
Br	41,84	41,62

b) *Chlor-3-methyl-1-cyclohexanon-4* nach der Vorschrift für seine Isomeren gewonnen, ist ein fast farbloses, die Schleimhäute angreifendes Öl vom Siedep. 99—101° bei 14 mm Druck. Ausbeute 45—50 Proz.

0,1965 g gaben 0,1899 AgCl.

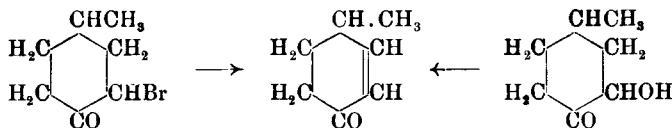
	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> OCl	Gef.
Cl	24,0	23,89

2. *Oxy-3-methyl-1-cyclohexanon-4* wird aus Chlor-3-methyl-1-cyclohexanon-4 mit Pottaschelösung nach oben angegebener Vorschrift in fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Es ist ein völlig farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom Siedep. 90—92° bei 14 mm Druck.

0,2165 g gaben 0,5232 CO<sub>2</sub> und 0,1790 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	65,6	65,91
H	9,4	9,25

### 3. Methyl-1-cyclohexen-2-on-4,



Aus 30 g Brom-3-methyl-1-cyclohexanon-4 wurden 3—4 g des ungesättigten Ketons gewonnen. Über das bei 184—185° schmelzende Semicarbazon gereinigt, siedete es bei 175—176°. Aus dem Oxy-3-methyl-1-cyclohexanon-4 läßt es sich in guter Ausbeute erhalten.

I. 0,1486 g gaben 0,4152 CO<sub>2</sub> und 0,1208 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2213 g „ 0,6209 CO<sub>2</sub> „ 0,1802 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	I	II
C	76,4	76,20	76,52
H	9,1	9,09	9,12

0,1780 g Semicarbazon gaben 0,3742 CO<sub>2</sub> und 0,1276 H<sub>2</sub>O.

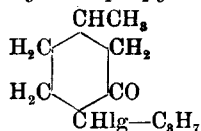
0,1746 g gaben 39,4 ccm Stickgas bei 22° und 747 mm Druck.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.
C	57,5	57,37
H	7,7	7,97
N	25,1	25,00

## IV. Über Paramenthanon-3 oder Menthon

(Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3).

### 1. Halogen-4-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3.



a) *Brom-4-p-menthanon-3* aus Brom und Menthon in einer Ausbeute von etwa 40 Proz. gewonnen, siedet bei 120—122° unter 16 mm Druck.

0,1546 g gaben 0,1238 AgBr.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> OBr	Gef.
Br	34,3	34,7

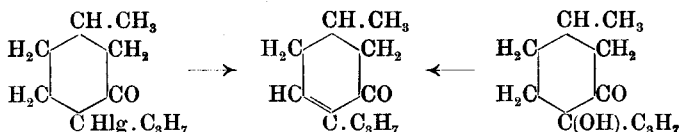
b) *Chlor-4-p-menthanon-3*, durch Chlorieren von Menthon in etwa 40 Proz. Ausbeute gewonnen, siedet bei 115—117° unter 15 mm Druck.

0,1628 g gaben 0,1238 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{17}OCl$	Gef.
Cl	18,8	18,8

2. *Oxy-4-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3* (*Oxy-4-p-menthanon-3*) wird aus Chlor-4-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 als ein bei 107—109° unter 16 mm Druck siedendes Öl gefunden. Der Schmelzpunkt seines Oxims liegt bei 131—133°. Wagner<sup>1)</sup> gibt den Siedep. 104 bis 105° bei 13 mm Druck und den Schmelzpunkt des Oxims zu 132—133° an.

3. *Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexen-4-on-3* (*Δ<sup>4</sup>-Menthenon-3*),



a) *Chlor-4- (oder Brom-4-)methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3* wird mit dem doppelten Gewichte Natriumacetat und Eisessig gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit etwas Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Darauf wird nochmals  $\frac{1}{4}$  Stunde gekocht. Das ungesättigte Keton wird dann mit Wasserdampf abgeblasen, im Scheidetrichter vom Wasser abgehoben und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Der Siedepunkt liegt bei 213—214°. Das Semicarbazon, aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 142—143°. Durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriges Abblasen mit Wasserdampf wird daraus das Keton rein vom Siedep. 213—214° erhalten.

0,1611 g gaben 0,4661  $CO_2$  und 0,1480  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
C	79,1	78,91
H	10,4	10,30

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1936 (1894).

b) 5 g *Oxy-4-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3* werden mit 20 g wasserfreier Oxalsäure etwa 15 Minuten auf 110—120° erhitzt. Die Wasserabspaltung geht vollkommen vor sich und bei nicht zu hohem Erhitzen tritt auch kaum Verharzung ein. Das nach der üblichen Weise isolierte Öl ging bei 212—214° über und zeigte einen schwachen Geruch nach Pfefferminze. Über das bei 142—143° schmelzende Semicarbazon gereinigt, zeigte es den Siedep. 213—214°.

0,2103 g gaben 0,6100 CO<sub>2</sub> und 0,1919 H<sub>2</sub>O.

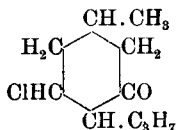
	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Gef.
C	79,1	79,11
H	10,4	10,18

Zur Charakterisierung wurde aus dem auf beide Wege gewonnenen  $\Delta^4$ -Menthenon-3 das bei 66—67° schmelzende Oxim und die höchst charakteristische Dibenzylidenverbindung, welche Wallach<sup>1)</sup> und Steindorff erhalten haben, dargestellt. Der Schmelzpunkt der Dibenzylidenverbindung wurde bei 129—130° gefunden.

0,1590 g gaben 0,5112 CO<sub>2</sub> und 0,1040 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O	Gef.
C	87,87	87,68
H	7,83	7,35

*Chlor-5-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3*,



wird gewonnen, wenn man in eine Lösung von 5 g  $\Delta^4$ -Menthenon-3 in 50 ccm völlig wasserfreien Äthers unter Kühlung mehrere Stunden einen lebhaften Strom absolut trocknen Chlorwasserstoffgases einleitet. Trotz großen Überschusses von Chlorwasserstoffgas gelang es nicht, dieses auch nur annähernd quantitativ zu addieren. Durch

<sup>1)</sup> Abhandlungen aus den Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1903, 229 ff.



einen Kohlendioxydstrom wird der überschüssige Chlorwasserstoff entfernt. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert; die ätherische Lösung wird mittelst Calciumcarbonat und Wasser von den letzten Spuren Salzsäure befreit. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wird die Hauptmenge des angewandten  $\Delta^4$ -Menthenons-3 wieder zurückgewonnen. Das Chlor-5-p-menthanon-3 erwies sich als unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff wurde es analysenrein vom Schmelzp. 135 bis 136° erhalten.

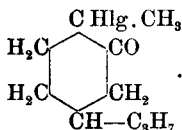
0,1854 g gaben 0,4341  $\text{CO}_2$  und 0,1484  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1664 g „ 0,1266 AgCl.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OCl}$	Gef.
C	63,63	63,86
H	9,09	8,95
Cl	18,80	18,81

## V. Über p-Menthanon-2 (Carvomenthon oder Tetrahydrocarvon) oder das Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2.

### 1. Halogen-1-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2,



a) *Brom-1-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2* wird erhalten aus 25 g p-Menthanon-2, 20 ccm Wasser, 8,1 g Calciumcarbonat und 26 g Brom in der oben geschilderten Weise. Ausbeute etwa 40 Proz. Siedepunkt bei 14 mm Druck zwischen 138 und 140°.

0,1566 g gaben 0,1266 AgBr.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OBr}$	Gef.
Br	34,3	34,4

b) *Chlor-1-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2* wird in gleicher Weise erhalten. Ausbeute etwa 40 Proz. Der Siedepunkt des fast wasserhellen Öles liegt bei 14 mm Druck zwischen 130—132°.

0,1528 g gaben 0,1162 AgCl.

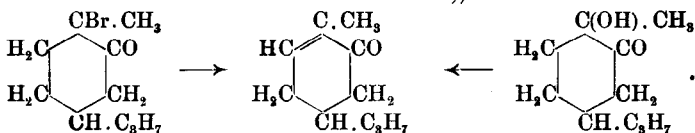
	Ber. für $C_{10}H_{17}OCl$	Gef.
Cl	18,8	18,8

2. *Oxy-1-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2* wird aus Chlor-1-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2 und Pottaschelösung in der beschriebenen Weise erhalten als Öl vom Siedepunkt 128—130° bei 14 mm.

0,2492 g gaben 0,6438 CO<sub>2</sub> und 0,2264 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
C	70,6	70,46
H	10,6	10,30

3. *Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexen-6-on-2* ( $\Delta^6$ -Menthenon-2 oder Carvotanacetone),



a) Je 20 g Brom-1-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2 werden 10 Minuten mit 40 g geschmolzenem Natriumacetat und 40 g Eisessig unter Rückfluß gekocht. Die Weiterverarbeitung geschieht in oben schon geschilderter Weise. Das erhaltene Öl siedet bei 228—230°. Über das bei 177—178° schmelzende Semicarbazon gereinigt siedet es bei 228—229°.

0,1822 g gaben 0,5265 CO<sub>2</sub> und 0,1674 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
C	79,1	78,81
H	10,4	10,28

Als Carvotanacetone wurde das ungesättigte Keton noch durch sein bei 92—93° schmelzendes Oxim charakterisiert.

b) 6 g *Oxy-1-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-2* werden mit 25 g wasserfreier Oxalsäure 15 Minuten auf 110—120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Oxalsäure in Wasser gelöst und das entstandene  $\Delta^6$ -Menthenon-2 durch Ausäthern gewonnen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert. Bei 228—230°

gingen etwa 3 g des erwarteten  $\Delta^6$ -Menthenons-2 über, die durch das bei 92—93° schmelzende Oxim und das bei 177—178° schmelzende Semicarbazon charakterisiert wurden.

0,2121 g gaben 0,6139 CO<sub>2</sub> und 0,1947 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Gef.
C	79,1	78,94
H	10,4	10,27

---

## Über die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf einige stickstoffhaltige Substanzen;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer*.

(Aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a/M.)

(Eingegangen am 1. Dezember 1910.)

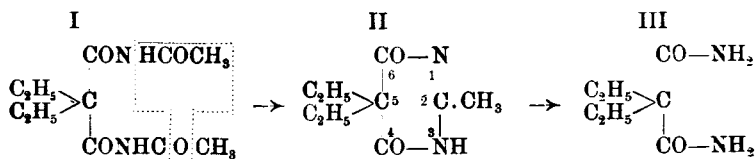
---

Im Anschluß an das Studium der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup> haben wir dieses Säurechlorid auf einige stickstoffhaltige Substanzen einwirken lassen.

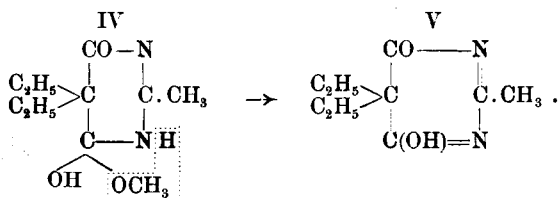
Acetamid und Diäthylmalonylchlorid kondensieren sich zu einem basischen Körper von der Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, dessen Bildung aus dem primär anzunehmenden Reaktionsprodukt (I) unter Austritt von Essigsäure und Ringschluß zu einem Pyrimidinderivat (II) vor sich geht. Die Konstitution der Base, welche bei der Reaktion in Form des Chlorhydrats gewonnen wird, ergibt sich aus der leichten Überführbarkeit in das Diäthylmalonamid (III).

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen **373**, 291 (1910).



Die Base besitzt gleichzeitig schwach sauren Charakter und hat die Fähigkeit Methylalkohol, aus welchem sie krystallisiert, hartnäckig festzuhalten, so daß man eine festere Bindung desselben im Molekül annehmen muß. Wahrscheinlich erfolgt bei der Aufnahme des Alkohols die Aufrichtung eines Ketosauerstoffatoms unter Bildung der Verbindung IV; denn beim Austreiben des Methylalkohols tritt Enolisierung zu einer glasigen, gelben Substanz (V) von stark sauren Eigenschaften ein, welche durch Salzsäure in das Chlorhydrat der Keto-Verbindung (II) zurückverwandelt werden kann.



Die Enolform leitet sich von einem Dihydro-, die Ketoverbindung von einem Tetrahydropyrimidin ab und man kann die Körper als *2-Methyl-4-hydroxy-5-diäthyl-6-keto-dihydropyrimidin* bzw. *2-Methyl-4, 6-diketo-5-diäthyl-tetrahydropyrimidin* bezeichnen.

Bei Anwendung von anderen aliphatischen Säureamiden (Formamid, Propionamid) gelang es nicht zu analogen Pyrimidinderivaten zu gelangen.

Von aromatischen Amiden wurde das Benzamid der Prüfung unterworfen, aber auch hier konnte kein Pyrimidinabkömmling isoliert werden. Bei kurz dauernder Einwirkung des Säurechlorids wurde eine Säure vom Schmelzp. 127—128° und der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$  erhalten, in welcher die noch nicht beschriebene *Diäthylmalonbenzoylaminsäure* (VI) vorliegt. Dieselbe zerfällt

leicht in Kohlendioxyd und einen Körper von der Formel  $C_{13}H_{17}O_2N$  (Schmelzp. 138—139°), das *Diäthylacetylbenzamid* (VII).

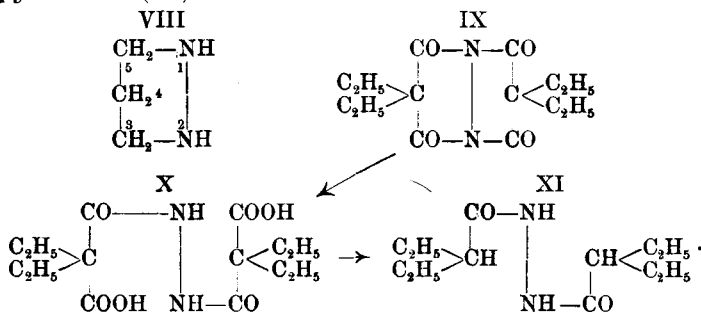


Bei länger dauernder Einwirkung wird die primär entstehende Diäthylmalonbenzoylaminsäure in die Diäthylmalonaminsäure

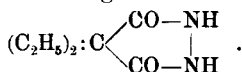


verwandelt. Daneben wurde etwas Kyaphenin isoliert.

Eine andere Reihe von Versuchen erstreckte sich auf die Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Benzalsemicarbazon, wobei lediglich das Hydrazinskelett des letzteren sich an der Reaktion beteiligt<sup>1)</sup> unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{20}O_4N_2$  (Schmelzp. 202—203°), welche vom Pyrazolidin (VIII) sich herleitet und *1,2-Diäthylmalonyl-3,5-diketo-4-diäthylpyrazolidin* (IX) benannt werden soll.



Aus Dipropylmalonylchlorid erhält man die homologe Verbindung  $C_{18}H_{28}O_4N_2$ . Sie stehen beide in naher Beziehung zu dem von Einhorn<sup>2)</sup> aus Hydrazinsulfat und Diäthylmalonylchlorid dargestellten Körper



<sup>1)</sup> Vgl. Liebermann und Lindenbaum, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3575 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **359**, 186 (1908).

Durch Alkali läßt sich die von uns erhaltene Verbindung  $C_{14}H_{20}N_2O_4$  zu einer zweibasischen Säure  $C_{14}H_{24}N_2O_6$ , der *Bisdiäthylmalonhydrazinsäure* (X) aufspalten, die beim Erhitzen unter Verlust von Kohlensäure in das *Hydrazid* der *Diäthyllessigsäure* (XI) übergeht.

### Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Acetamid.

#### 2-Methyl-4,6-diketo-5-diäthyltetrahydropyrimidin (Formel II).

Wird ein Gemisch von 19,7 g Diäthylmalonylchlorid ( $\frac{1}{10}$  Mol) und 11,8 g trockenem Acetamid ( $\frac{2}{10}$  Mol) vorsichtig erwärmt, so tritt eine heftige, von selbst weiter verlaufende Reaktion ein. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde die gelbe Reaktionsmasse in kochendem absoluten Alkohol gelöst. Die fluoreszierende Lösung schied weiße, perlmutterglänzende Nadeln (Ausbeute 2—3 g) ab, die bei  $253^\circ$  unter vorheriger Veränderung sich zersetzen. Die Mutterlaugen enthielten Acetamidchlorhydrat und Salmiak.

- I. 0,1257 g gaben 0,2274  $CO_2$  und 0,0820  $H_2O$ .  
 II. 0,1114 g „ 0,2036  $CO_2$  „ 0,0720  $H_2O$ .  
 III. 0,1309 g „ 15,8 ccm Stickgas bei  $17^\circ$  u. 723 mm Druck.  
 IV. 0,1056 g „ 12,7 ccm „ „  $16^\circ$  „ 721 mm „ „  
 V. 0,2902 g „ 0,1903 AgCl (durch Umsetzung im Becherglase).

	Ber. für $C_9H_{15}O_4N_2Cl$	I	II	Gef. III	IV	V
C	49,40	49,34	49,85	—	—	—
H	6,92	7,30	7,23	—	—	—
N	12,81	—	—	13,25	13,22	—
Cl	16,21	—	—	—	—	16,21

Der Körper ist in kaltem Wasser leicht löslich, schwer in Äther und in kaltem Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert sauer.

Beim Verreiben mit kaltem verdünnten Ammoniak wird aus dem Chlorhydrat<sup>1)</sup> die Base als weißes kry-

<sup>1)</sup> Herr Professor Heinz in Erlangen hatte die Güte die Substanz der physiologischen Prüfung zu unterziehen:

Allgemeine resorptive Wirkungen besitzt die Substanz nur in sehr geringem Grade, insbesondere keine betäubende bzw. schlaf-

stallinisches Pulver gewonnen, das, in heißem Wasser gelöst, beim Anreiben in Flocken sich abscheidet und gegen 125° schmilzt. In verdünntem, kaltem Alkali löst sich diese Base leicht auf. Sowohl aus der konzentrierten wäßrigen wie aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure das Chlorhydrat wieder aus.

Wird die alkalische Lösung gelinde erwärmt, so beginnt fast momentan eine Abscheidung von Krystallen, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 219—220° schmelzen und als Diäthylmalonamid erkannt wurden.

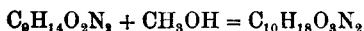
Aus Methylalkohol krystallisiert die Base in zentimeterlangen, büschelförmigen, glänzenden Nadeln, die abfiltriert ein weißes, hartes Krystallpulver bilden, welches unscharf zwischen 135—140° schmilzt.

I. 0,0956 g gaben 0,1974 CO<sub>2</sub> und 0,0720 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1090 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 14° u. 722 mm Druck.

Ber. für

Gef.



C	56,03	56,31
---	-------	-------

H	8,47	8,42
---	------	------

N	13,08	12,84
---	-------	-------

*2-Methyl-4-hydroxy-5-diäthyl-6-keto-dihydropyrimidin*  
(Formel V).

Wird die Methylalkohol enthaltende Verbindung auf 100° erhitzt, so färbt sie sich bald an einigen Stellen gelb und geht, wenn man die Temperatur bis auf 110° steigert, allmählich völlig in eine gelbe, glasige, spröde Masse über. Gewichtskonstanz tritt erst nach mehrstündigem Erhitzen ein.

0,3972 g verloren 0,0588 an Gewicht.

Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH

Gef.

CH <sub>3</sub> OH	14,94
--------------------	-------

14,80
-------

erregende bzw. schmerzstillende Wirkung: 0,25, 0,5, 1,0 g subkutan injiziert (neutralisierte 10prozentige Lösung) zeigen keinerlei Wirkung auf das Nervensystem, dabei ist 1 g subkutan für ein Kaninchen bereits tödliche Dosis. In den Magen gebracht, bewirkt die unveränderte nicht neutralisierte Substanz durch ihre Säurenatur lokale Entzündung bzw. Ätzung.

Die so erhaltene Enolverbindung hat keinen scharfen Schmelzpunkt; nach längerem Sintern ist sie oberhalb 110° ohne Zersetzung durchgeschmolzen. In Wasser ist sie unlöslich; beim Erwärmen damit wird sie ölig. In kaltem Methylalkohol löst sie sich leicht mit gelber Farbe, ohne daraus zu krystallisieren. Die Substanz besitzt ziemlich stark sauren Charakter, denn sie löst sich nicht nur in Natronlauge, sondern auch in Ammoniak leicht mit rotgelber Farbe. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die gelbe Enolverbindung wieder aus.

Letztere löst sich, wenn auch nicht leicht, in 20 prozentiger Salzsäure mit hellgelber Farbe auf. Diese Lösung scheidet langsam in der Kälte, schneller beim Anwärmen, besonders auf Zusatz von etwas Alkohol Krystalle ab, die aus dem weißen Chlorhydrat der Ketobase bestehen, während in der gelben Mutterlauge noch etwas von dem Chlorhydrat des Enols vorhanden ist.

### **Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Benzamid.**

#### *Diäthylmalonbenzoylaminsäure (Formel VI).*

Läßt man Benzamid und Diäthylmalonylchlorid längere Zeit unter Erwärmen aufeinander reagieren, so entsteht neben wenig Kyaphenin, das durch seinen Schmelzp. 229—230° und durch Analyse identifiziert wurde, als Hauptprodukt die Diäthylmalonaminsäure (Schmelzp. 144—146°).<sup>1)</sup>

Bei vorsichtigem Erwärmen von 6 g Benzamid und 10 g Diäthylmalonylchlorid findet zunächst Lösung und dann eine lebhaft von selbst weiter verlaufende Chlorwasserstoffentwicklung statt. Nach Beendigung derselben erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem Krystall-

---

<sup>1)</sup> Das aus der Säure durch Erhitzen dargestellte Diäthylacetamid schmolz bei 109—111°, also etwas höher als in der Literatur angegeben ist (vgl. Freund und Herrmann, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 190 [1890]; Fischer und Dilthey, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 853 [1902]; Tafel und Thompson, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4494 [1907]).



brei, der zunächst auf Ton gebracht und dann durch Auskochen mit Wasser von unzersetztem Benzamid befreit wurde. Der unlösliche Teil, der dabei zu einem Öl zusammenschmilzt und bald wieder erstarrt, wird hierauf mit Ammoniak behandelt, worin der größte Teil löslich ist, und vom Unlöslichen abfiltriert.

Aus dem Filtrat fällt Salzsäure die Diäthylmalonbenzoylaminsäure als eine ölige, bald erstarrende Substanz, die in heißem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist und aus verdünntem Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisiert. Die Substanz, die durch eine Spur Halogen verunreinigt war, wurde bei  $125^{\circ}$  weich, um bei  $127\text{--}128^{\circ}$  unter lebhafter Zersetzung zu schmelzen.

- I. 0,1281 g gaben 0,2995  $\text{CO}_2$  und 0,0756  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1300 g „ 0,3035  $\text{CO}_2$  „ 0,0765  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,1042 g „ 5,1 ccm Stickgas bei  $15^{\circ}$  u. 715 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$	I	II	III
C	63,83	63,77	63,66	—
H	6,52	6,60	6,59	—
N	5,32	—	—	5,36

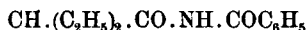
### *Diäthylacetylbenzamid* (Formel VII).

Der neutrale in Ammoniak nicht lösliche Teil krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen vom Schmelzp.  $138$  bis  $139^{\circ}$  und ist identisch mit dem Produkt, welches aus der Säure beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt erhalten wird. Unter Kohlendioxydentwicklung sublimiert dabei ein Teil der Substanz und der verbleibende Rückstand erstarrt zu einem weißen krystallinischen Körper, der in Benzol leicht löslich ist und aus Alkohol in Nadelchen vom Schmelzp.  $138\text{--}139^{\circ}$  krystallisiert.

0,1152 g gaben 0,3012  $\text{CO}_2$  und 0,0813  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Gef.
C	71,17	71,31
H	7,82	7,89

Es liegt also das Diäthylacetylbenzamid



vor.

**Einwirkung von  
Diäthylmalonylchlorid auf Benzalsemicarbazon.**

*1,2-Diäthylmalonyl-3,5-diketo-4-diäthylpyrazolidin*  
(Formel IX).

Eine Mischung von 5 g Benzalsemicarbazon<sup>1)</sup> mit der vierfachen Menge Diäthylmalonylchlorid wurde vorsichtig erwärmt, wobei nach kurzer Zeit unter Chlorwasserstoffentwicklung eine gelbe Lösung entstand. Wenn die anfangs heftige Einwirkung sich etwas gemäßigt hat, wird noch etwa 10 Minuten gelinde weiter erwärmt, bis sich die Reaktionsmasse dunkler zu färben beginnt. Der beim Erkalten erhaltene sirupöse Krystallbrei schied auf Zusatz von Methylalkohol sofort einen weißen krystallisierten Körper ab (2,1 g). Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden Nadeln vom Schmelzp. 202—203° gewonnen.

- I. 0,1912 g gaben 0,4224 CO<sub>2</sub> und 0,1231 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1834 g „ 0,4018 CO<sub>2</sub> „ 0,1247 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,2601 g „ 22,9 ccm Stickgas bei 19° u. 745 mm Druck  
 IV. 0,1943 g „ 16,5 ccm „ „ 17° „ 744 mm „

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Gef.			
		I	II	III	IV
C	60,01	60,26	59,74	—	—
H	7,14	7,20	7,61	—	—
N	10,00	—	—	9,87	9,60

Die methylalkoholischen Mutterlaugen schieden beim Stehen Flocken ab (0,5 g), die in Alkohol schwer, in

<sup>1)</sup> Das Benzalsemicarbazon wurde nach der Vorschrift von Thiele und Stange, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 32 (1895) dargestellt. Im Beilstein und anderen Handbüchern wird der Schmelzpunkt der Substanz zu 214° angegeben. Thiele (diese Annalen 270, 34 [1892]), hat bereits darauf hingewiesen, daß bei raschem Erhitzen der Schmelzpunkt bis über 220° steigen kann. Wir haben, nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, den Schmelzpunkt scharf bei 224—225° gefunden.

Chloroform leicht löslich waren und aus einem Gemisch beider in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpt.  $285^{\circ}$  krystallisierten. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

*Bisdiäthylmalonhydrazinsäure* (Formel X).

Das 1,2-Diäthylmalonyl-3,5-diketo-4-diäthylpyrazolidin löst sich in verdünnter Natronlauge beim Erwärmen. Auf Zusatz von Salzsäure fällt in quantitativer Menge ein weißer flockiger Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol schwer, leichter löslich in Chloroform ist. Aus Alkohol krystallisierte die Säure in mikroskopischen Nadelchen, die bei  $233-234^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen.

- I. 0,1703 g gaben 0,3307  $\text{CO}_2$  und 0,1218  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1825 g „ 0,3535  $\text{CO}_2$  „ 0,1273  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,2440 g „ 19,2 ccm Stickgas bei  $16,5^{\circ}$  und 757 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$	Gef.		
		I	II	III
C	53,13	52,97	52,82	—
H	7,65	8,00	7,80	—
N	8,86	—	—	9,05

Die Säure ist gegen Alkali und Schwefelsäure sehr beständig. Durch konz. Schwefelsäure wird sie erst beim Kochen unter Bildung von Hydrazin zerlegt, wie an der Reduktion von Fehlingscher Lösung sich erkennen läßt.

*Bisdiäthylacetylhydrazid* (Formel XI).

Wird die scharf getrocknete Säure auf freier Flamme vorsichtig erwärmt, so schmilzt sie unter Abspaltung von Kohlensäure zusammen und erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche in Alkohol sehr schwer löslich ist und daraus in glitzernden Nadelchen vom Schmelzpt.  $234^{\circ}$  kystallisiert. Der Körper ist in Alkali und Säuren unlöslich.

I. 0,1255 g gaben 0,2889 CO<sub>2</sub> und 0,1177 H<sub>2</sub>O.II. 0,1130 g „ 0,2634 CO<sub>2</sub> „ 0,1041 H<sub>2</sub>O.

	Ber.	Gef.	
	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	I	II
C	63,11	62,79	63,57
H	10,60	10,49	10,30

*1,2-Dipropylmalonyl-3,5-diketo-4-dipropylpyrazolidin.*<sup>1)</sup>

Benzalsemicarbazon und Dipropylmalonylchlorid wirken schon bei gelindem Erwärmen heftig aufeinander ein. Die erhaltene ölige Flüssigkeit scheidet beim Stehen einen weißen krystallinischen Körper ab, der dem oben beschriebenen Diäthylkörper analog weiter behandelt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Methylalkohol mit wenig Äthylalkohol wurden mikroskopische Säulen erhalten, die bei 189° schmolzen.

I. 0,1112 g gaben 0,2634 CO<sub>2</sub> und 0,0855 H<sub>2</sub>O.II. 0,1876 g „ 0,4414 CO<sub>2</sub> „ 0,1449 H<sub>2</sub>O.

III. 0,2950 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 18° u. 764 mm Druck.

IV. 0,2159 g „ 15,2 ccm „ „ 17° „ 763 mm „

	Ber. für	Gef.			
	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	I	II	III	IV
C	64,24	64,62	64,16	—	—
H	8,39	8,60	8,64	—	—
N	8,33	—	—	8,15	8,16

<sup>1)</sup> Unter Mitarbeit von Max Rothschild. Über Synthesen ringförmiger Verbindungen mittelst Dipropylmalonylchlorid und Succinylchlorid. Dissertation der Techn. Hochschule. München 1909, S. 42.

# Zur Kenntnis des Anthracens;

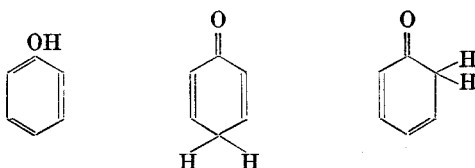
von *Kurt H. Meyer*.

## I. Über Anthranol und Anthrahydrochinon.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie  
der Wissenschaften zu München.)

(Eingelaufen am 10. November 1910.)

Man kann auf Grund verschiedener physikalischer und chemischer Daten annehmen, daß die Phenole im Sinne der folgenden Formeln tautomer sein können:

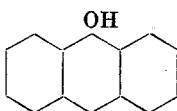


Enolform

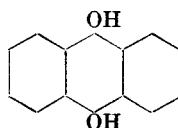
Ketoformen

Zu dieser Ansicht ist Thiele<sup>1)</sup> durch seine theoretischen Vorstellungen geführt worden. Baly und Miss Ewbank<sup>2)</sup> kommen auf Grund spektroskopischer Untersuchungen zu einem analogen Resultat. Beim Phloroglucin hat man sogar bestimmte chemische Hinweise auf Enol-Ketotautomerie: Es bildet ein Trioxim<sup>3)</sup> und wird von Halogenalkylen am Kohlenstoff alkyliert.

Ähnliche Reaktionen zeigen die meso-Phenole der Anthracenreihe, Anthranol und Anthrahydrochinon:



Anthranol



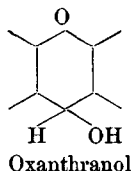
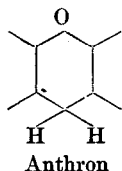
Anthrahydrochinon

<sup>1)</sup> Diese Annalen **306**, 129 (1899).

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. **87**, II, 1347 (1905).

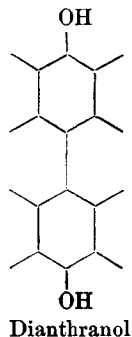
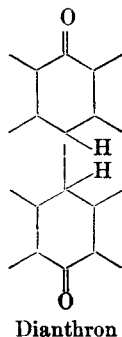
<sup>3)</sup> Baeyer, Ber. d. d. chem. **19**, 159 (1886); Herzig u. Zeisel, Monatshefte **9**, 217 (1888).

Bereits Liebermann<sup>1)</sup> fand, daß sie von Halogenalkylen am Kohlenstoff alkyliert werden und war deshalb im Zweifel, ob es sich hier wirklich um Phenole oder nicht vielmehr um die isomeren Ketone handle:



Für das Anthranol behielt er schließlich die Phenolformel bei, während er das Anthrahydrochinon als Keton formulierte und ihm den jetzt allgemein üblichen Namen „Oxanthranol“ gab.

Während man so bei verschiedenen Phenolen Anhaltspunkte hat, Tautomerie anzunehmen, ist es bis jetzt erst in einem<sup>2)</sup> Falle gelungen, beide Formen getrennt darzustellen: Hans Meyer<sup>3)</sup> hat kürzlich im Dianthranol die Enolform des Dianthrone von Dimroth gefunden:



<sup>1)</sup> Diese Annalen 212, 65 (1882); Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1178 (1888).

<sup>2)</sup> Früher glaubte man, im Carvon und Carvacrol sowie im Santonin und Desmotroposantonin (Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, 1, S. 84 und II, 2, S. 449) Beispiele von einfacher Keto-Enolisomerie von Phenolen vor sich zu haben; neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß es sich in beiden Fällen um kompliziertere Isomerien handelt. (Meyer-Jacobson II, 1, 941; Angeli und Marino, R. Acc. Linc. 1907, XVI, 1, S. 159. Francesconi und Cusmano, Gaz. chim. 38, II, 52 [1908]).

<sup>3)</sup> Monatshefte 1909, 165.

Beide Verbindungen sind auch in Lösung vollkommen beständig und lassen sich nur durch energische chemische Eingriffe ineinander überführen; sie sind also nicht tautomer, sondern gesonderte Isomere.

Diese Tatsache paßt nun absolut nicht zu der herrschenden Ansicht, daß die Anthracenphenole mit ihren Ketoverbindungen tautomer sind; sie stimmt ferner durchaus nicht mit der Annahme von Thiele überein, nach der der Übergang der Phenole in die Ketoform z. B. bei der Kuppelung unendlich schnell erfolgen sollte; noch weniger mit der von Baly, der geradezu ein Oscillieren, „Isorhopesis“ zwischen Enol- und Ketoform bei den Phenolen annimmt.

Die folgende Arbeit beabsichtigt, durch eine ausführliche Untersuchung der Meso-oxy-anthracene neues Material zur Kenntnis des Tautomerieproblems der Phenole herbeizuschaffen.

### **I. Die Desmotropie des Anthranols. Anthranol $\rightleftharpoons$ Anthron.**

Die folgenden Reaktionen lassen das Anthranol als typisch tautomeren, d. h. nach zwei Formeln reagierenden Körper erscheinen. Die Acetylierbarkeit<sup>1)</sup> und die Bildung von Alkalisalzen lassen sich nur durch die Phenolformel erklären, während die Unlöslichkeit in kaltem Alkali, die Kondensation mit Aldehyden<sup>2)</sup> und Ketonen<sup>3)</sup> und die Kohlenstoffalkylierung beim Behandeln mit Halogenalkylen für die Anthronformel sprechen. Dem freien, festen Anthranol erteilen mehrere Autoren im Gegensatz zu Liebermann die Anthronformel. Kaufler und Suchanek<sup>4)</sup> haben diese Ansicht durch die Beobachtung gestützt, daß Phenylisocyanat nicht auf Anthranol einwirkt. Hiernach wäre also das Anthranol selbst das Ketonisomere eines noch unbekannten Phenols, eine

<sup>1)</sup> Liebermann, diese Annalen **212**, 9 (1882).

<sup>2)</sup> Haller und Padova, Compt. rend. **141**, 857 (1905).

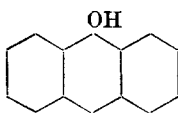
<sup>3)</sup> Padova, Compt. rend. **143**, 121 (1906).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 518 (1907).

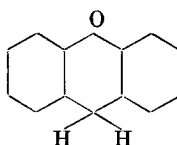
Pseudosäure, die erst durch Alkalien in Salze des echten Phenols, also des aci-Anthranols, übergeführt wird. Es erschien lohnend, nach dem hypothetischen aci-Anthranol zu fahnden und so diese Annahme sicher zu begründen.

Bei Versuchen, Anthranol aus seiner alkalischen Lösung wieder abzuscheiden, hat man bis jetzt stets das Ausgangsprodukt wieder zurück bekommen. Liebermann hat sogar das Anthranol<sup>1)</sup> durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säure gereinigt. In einer neueren Arbeit gibt Padova<sup>2)</sup> an, das Anthranol nur in verhältnismäßig geringer Quantität und „légèrement altéré“ wieder bekommen zu haben.

Durch Ansäuern der alkalischen Anthranollösung in der Kälte habe ich nun einen neuen Körper erhalten, der in braungelben Nadeln krystallisiert, sich glatt in kalten Alkalien zu derselben Lösung wie Anthranol auflöst, dessen Lösungen sehr stark blau fluorescieren und der endlich sehr leicht in Anthranol übergeht. Es handelt sich also zweifellos um das echte aci-*Anthranol*; dementsprechend wird die neue Verbindung im folgenden stets als *Anthranol*, die alte als *Anthron* bezeichnet werden.



Anthranol, gelbbraun,  
stark blau fluor.



Anthron, farblos, nicht  
fluorescierend

Anthranol geht sehr leicht, ja sogar schon beim Aufbewahren im Exsiccator, in Anthron über. Durch Lösungsmittel wird Anthranol, allerdings nicht ganz vollständig, zu Anthron isomerisiert. Die konzentrierte gelbe Eisessiglösung des Anthranols entfärbt sich bei längerem Kochen und läßt beim Abkühlen reines Anthron auskrystallisieren.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 212, 6 (1882).

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. 19, 373 (1910).



Sehr hübsch lassen sich die Isomerisationen an Hand der *Fluorescenz* beobachten. Da reines Anthron in der Kälte gar nicht fluoresciert, Anthranol aber sehr stark, ist hier die Fluorescenz ein ähnlich sicheres Kennzeichen der Phenolform wie in anderen Fällen die Eisenchloridreaktion. Die zunächst stark fluorescierenden verdünnten Lösungen des Anthranols in Alkohol oder Eisessig verlieren die Fluorescenz größtenteils beim Kochen, am schnellsten auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure, während umgekehrt die kalt hergestellten, fluorescenzlosen Lösungen des Anthrons nach dem Aufkochen eine geringe, in Eisessig sogar erhebliche Fluorescenz zeigen. Demnach wird, wie die Fluorescenz zeigt, das Anthranol zum größten Teil in Anthron umgewandelt, während umgekehrt aus Anthron sich eine geringe Menge Anthranol bildet.

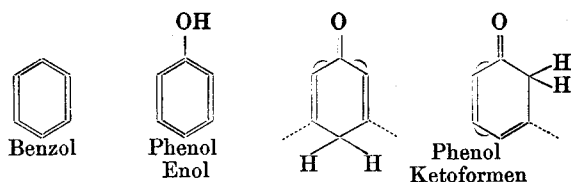
Es liegen also in Lösungsmitteln Gleichgewichte vor, die von beiden Seiten aus erreicht werden können. In verschiedenen Mitteln stellen sie sich *erstens* verschieden rasch ein, und sind *zweitens* zugunsten der einen oder der anderen Form verschoben. Nach qualitativen Versuchen an Hand der Fluorescenz ordnen sich die Lösungsmittel nach ihrer Isomerisationsgeschwindigkeit etwa in die folgende Reihe: Aceton, Äther, Chloroform, Eisessig, Alkohol, Benzol, Benzin. Das Gleichgewicht liegt stets sehr günstig für Anthron; es scheint noch am günstigsten für Anthranol zu liegen in Eisessig, dann folgen Alkohol, Äther, endlich Chloroform und Aceton, die die Fluorescenz beim Kochen fast ganz verlieren.

Auch im Schmelzflusse des Anthrons scheint sich ein Gleichgewicht beider Formen einzustellen. Kühlt man die Schmelze rasch ab, friert man also das Gleichgewicht gewissermaßen fest, so ist sie partiell in kaltem Alkali löslich, enthält also Anthranol. Umgekehrt geht der Schmelzfluß des Anthranols größtenteils in Anthron über.

*Anthranol und Anthron sind also typische Desmotrope: sie sind im festen Zustande getrennt beständig; in Lösung bilden sie allelotrope Gemische, deren Gleichgewicht in ver-*

*schiedenen Lösungsmitteln verschieden liegt und sich verschieden rasch einstellt.*

Da beide Formen unter gewissen Bedingungen, z. B. in kaltem Alkohol, lange Zeit beständig sind und sich nur sehr langsam isomerisieren, so kann man mit ihrer Hilfe experimentell an die Frage herantreten, ob die typischen Reaktionen der Phenole von der *Enol*- oder der *Ketoform* eingegangen werden. Um die Reaktionsfähigkeit der Phenole zu erklären, die ja so viel höher ist als die des Benzols oder Anisols, nimmt Thiele<sup>1)</sup> eine intermediäre Umwandlung in die Ketoform an:



Letztere sei durch ihre freien Partialvalenzen zu Reaktionen mehr befähigt als die Enolform, welche ganz dieselben Bindungsverhältnisse besitzt wie das reaktionsträge Benzol. Von einem anderen Gesichtspunkt aus werden auch vielfach die Kupplungen mit Diazoverbindungen und mit Nitrosodimethylanilin als Beweis dafür angesehen, daß das Phenol eine „reaktionsfähige Methylengruppe“ bilden und sich also ketisieren könne.

Im Gegensatz zu diesen Anschauungen zeigte sich, daß *stets nur das Enol reagiert*. Jod und Brom wirken sofort auf Anthranol ein, während Anthron von Brom in Alkohol nur sehr langsam angegriffen wird. Ferner wird Anthranol von Eisenchlorid, ohne daß sich eine „Eisenchloridreaktion“ erkennen ließe, sowie auch von Amylnitrit usw. sofort zu Dianthron oxydiert, während das Keton viel beständiger ist. Endlich *vermag auch nur das Enol mit Anti-p-nitrobenzoldiazohydrat und mit Nitrosodimethylanilin* in neutraler alkoholischer Lösung

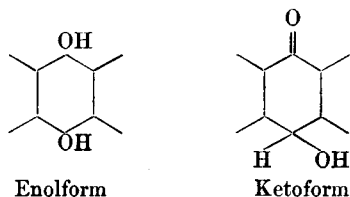
<sup>1)</sup> Diese Annalen **306**, 129 (1899).

zu kuppeln. Diese Beobachtung stimmt mit den Resultaten Dimroths<sup>1)</sup> überein, der an aliphatischen Keto-Enol-desmotropen die Reaktion mit Diazoverbindungen studierte und fand, daß nur die Enole kuppeln.

Auf andere *Phenole* läßt sich nun die am Anthranol gefundene Gesetzmäßigkeit, wenigstens vom Standpunkte der Thieleschen Theorie aus nicht ohne weiteres übertragen. Die unbekannte Ketoform des gewöhnlichen Phenols ist jedenfalls durch ihre freien Partialvalenzen viel reaktionsfähiger als das reaktionsträge Anthron, während umgekehrt die Thielesche Theorie wohl am Anthranol, nicht aber an der Enolform des Phenols freie Valenzen fordert. Diese Art der Betrachtung würde zu dem Resultat führen, daß beim Phenol des Benzols die Verhältnisse genau *umgekehrt* liegen wie beim Phenol des Anthracens. Mir erscheint es jedoch wahrscheinlicher, daß — bei der großen Analogie des Anthranols mit den echten Phenolen — auch beim Phenol *dieselben* Verhältnisse vorliegen, d. h. daß auch das Phenol als *Enol* reagiert. Zu dieser Annahme führen mich u. a. noch nicht abgeschlossene Versuche an aliphatischen Keto-Enol-desmotropen, die zeigen, daß ganz allgemein nur die Enolformen mit Halogen, Diazobenzol und Nitrosodimethylanilin reagieren.

## II. Die Desmotropie Anthrahydrochinon $\rightleftharpoons$ Oxanthron.

Um zu entscheiden, ob das sogenannte „Oxanthranol“, welches durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub und Alkali entsteht, die Formel des Anthrahydrochinons oder die isomere Ketoformel („Oxanthranolformel“)

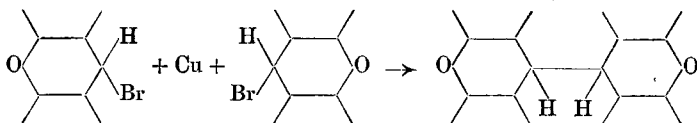


<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2, 2404 (1907).

besitzt, wurde es zunächst krystallisiert dargestellt. Es bildet braune, längliche Blättchen, die dem aci-Anthranol ähnlich sind, sich mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz in indifferenten Mitteln lösen und dann mit Brom, Jod und Sauerstoff momentan reagieren. Von kaltem Alkali werden sie sofort mit der bekannten roten Farbe gelöst; die Lösung enthält, wie eine besondere Bestimmung ergab, ein Dinatriumsalz. Alle diese Eigenschaften, die denen des aci-Anthranols ähneln, sprechen für die Hydrochinonformel.

Alle Versuche, aus dem Hydrochinon direkt das isomere Keton darzustellen, schlugen fehl. Alkoholische Salzsäure, welche in vielen Fällen ketisierend<sup>1)</sup> wirkt und z. B. das sonst beständige Dianthron<sup>2)</sup> in Dianthron verwandelt, zersetzt bei längerem Kochen völlig zu Anthrachinon und Anthranol, während sie nach kurzem Aufkochen oder in der Kälte das Anthrahydrochinon anscheinend unverändert zurückliefert. Wie später gefunden wurde, entsteht hierbei in der Tat das Keton, aber nur spurenweise, so daß der Mißerfolg sich hierdurch erklärt. Endlich gelang die Darstellung des isomeren *Oxanthrons* auf einem Umwege, nämlich durch *Hydrolyse von Bromanthron*.

*Bromanthron* ist bereits von Goldmann<sup>3)</sup> unter dem Namen „*Bromanthranol*“ beschrieben worden. Seine Konstitution wurde einwandfrei durch die Reaktion mit Kupfer in Xylol bewiesen, bei der glatt Dianthron gebildet wurde:



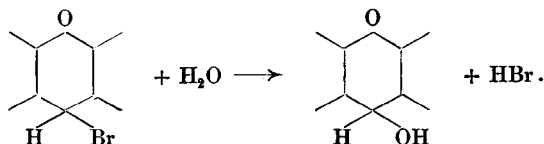
<sup>1)</sup> Nach meiner Meinung *verschiebt* Salzsäure nie das Gleichgewicht, sondern läßt es sich nur *rascher einstellen*; sie wirkt daher je nachdem „*ketisierend*“ oder „*enolisierend*“.

<sup>2)</sup> H. Meyer, Monatsh. **30**, 172 (1909).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2437 (1887).

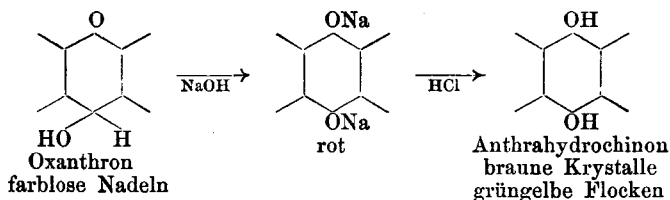
Zu der Anthronformel stimmt auch die lockere Bindung des Bromatoms, die schon Liebermann<sup>1)</sup> beobachtet hat und die beim Bromanthranol, also einem Derivat des Bromanthracens, nicht wahrscheinlich ist. Man hat im Bromanthron vielmehr dieselbe Atomgruppierung wie im Diphenylbrommethan anzunehmen.

Bromanthron liefert nun mit Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmitteln einen sehr schön in gelblichen, nahezu farblosen Nadeln krystallisierenden Körper, über dessen Konstitution die Synthese keinen Zweifel läßt: er hat die Formel, die man mit Liebermann bis jetzt dem Anthrahydrochinon zuschrieb. Er wird im folgenden als *Oxanthron* bezeichnet werden.



Die Lösungen des Oxanthrons sind farblos und fluorescieren nicht. Im Gegensatz zu denen des autoxydablen Anthrahydrochinons sind sie luftbeständig und werden von Jod gar nicht, von Brom erst in der Wärme angegriffen. Andererseits wird das Oxanthron, aber nicht das Anthrahydrochinon von Zinkstaub in Eisessig schon in der Kälte zu Anthranol reduziert.

Oxanthron wird durch kaltes wäßriges Alkali nicht verändert, durch kochendes oder alkoholisches Alkali aber sofort in Anthrahydrochinon übergeführt.



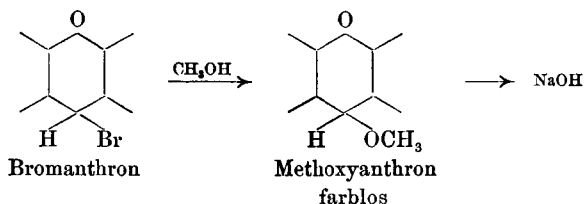
Die freien Verbindungen, Enol wie Keton, sind unter

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1797 (1905).

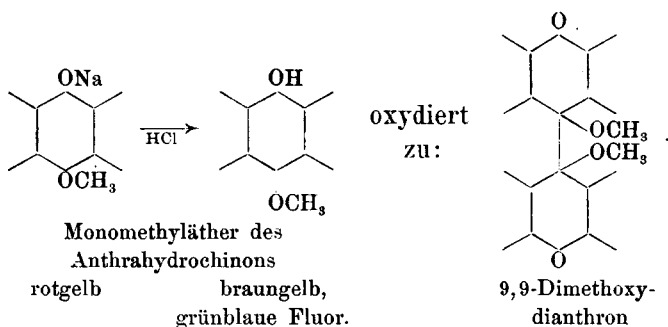
gewöhnlichen Bedingungen als getrennte Isomere beständig, die sich nicht ineinander umlagern. Sie lassen sich ohne Veränderung bis zum Schmelzen (Keton 167°, Enol etwa 180°) erhitzen und zersetzen sich dann ohne nachweisbare Isomerisation in Anthron, Anthrachinon und Wasser. In Lösungsmitteln sind sie unverändert löslich und lassen sich meist auch ohne Veränderung beliebig lange kochen. Erst durch Zusatz eines Katalysators, z. B. Salzsäure oder Natriumacetat, läßt sich die Umlagerung bewirken: Von alkoholischer Salzsäure wird Oxanthron schon in der Kälte in 1—2 Tagen zu etwa 97 Proz. in Anthrahydrochinon verwandelt, während umgekehrt Anthrahydrochinon zu etwa 3 Proz. in Oxanthron übergeht.

*Oxanthron und Anthrahydrochinon sind also Desmotrope, deren Umwandlungsgeschwindigkeit unter gewöhnlichen Bedingungen unendlich klein ist und erst durch Katalysatoren endlich groß wird; das Gleichgewicht liegt dann fast ganz zugunsten des Enols.*

Im Anschluß an das Oxanthron wurde durch Einwirkung von Methylalkohol auf Bromanthron noch der Methyläther des Oxanthrons, „Methoxyanthron“, dargestellt, der schon von Meisenheimer<sup>1)</sup> erhalten worden ist. Die Verbindung wird schon durch lauwarmes verdünntes Alkali in sein Phenolisomeres, den Anthrahydrochinonmonomethyläther, übergeführt. Dieser wurde auch durch Methylieren von Anthrahydrochinon erhalten. Die rotgelbe alkalische Lösung des Enols oxydiert sich sehr leicht zu Anthrachinon und 9,9-Dimethoxydianthron:

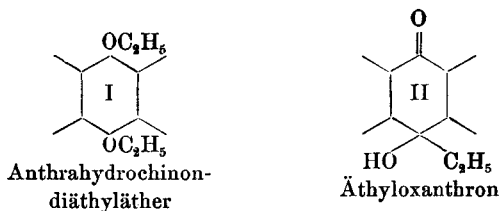


<sup>1)</sup> Diese Annalen **323**, 236 (1902).



### III. Die Alkylierung des Anthrahydrochinons.

Die Einwirkung von Halogenalkylen auf die rote alkalische Lösung des Anthrahydrochinons ist sehr eingehend von Liebermann<sup>1)</sup> studiert worden. Er fand, daß mit Bromäthyl nicht die Hydroxylgruppe veräthert wird (I), sondern ein Kohlenstoffäther, das sogenannte „Äthyloxanthranol“ (II) entsteht, das im folgenden als *Äthyloxanthron* bezeichnet werden wird.



Daher erteilte er dem Anthrahydrochinon die Oxanthranolformel, eine Ansicht, die nach dem vorigen nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. Mit Jodmethyl erhielt Liebermann einen stark fluorescierenden Körper vom Schmelzp. 187° und von der Bruttoformel eines Methyloxanthrons; seine Konstitution ist noch unentschieden.

Einige Jahre später fand K. E. Schulze<sup>2)</sup> durch Oxydation von Anthracen mit Bleisuperoxyd in Eisessig eine Verbindung, die er  $\beta$ -Oxanthranol nannte, da sie ebenso wie das gewöhnliche  $\alpha$ -Oxanthranol (nach dem

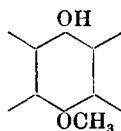
<sup>1)</sup> Diese Annalen **212**, 65 (1882).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 3036 (1885).

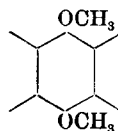
obigen Anthrahydrochinon) rote autoxydable Alkalilösungen gab, aber beim Alkylieren nicht Kohlenstoffäther, Alkyloxanthrone, sondern Sauerstoffäther, nämlich Anthrahydrochinondimethyl- und -diäthyläther bildete. Wie nun in der folgenden Mitteilung gezeigt wird, entsteht bei seiner Methode primär Oxanthronacetat, das durch Alkalien zu Anthrahydrochinon verseift und umgelagert wird. Da nun Schulze das Acetat nicht isolierte, sondern stets sofort mit heißem Alkali weiterverarbeitete, erhielt er als Endprodukt Anthrahydrochinon;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxanthranol sind demnach identisch. Der Unterschied in den Resultaten beider Forscher bei der Alkylierung war also aufzuklären.

Zur Alkylierung wurde die wäßrig-alkalische Lösung des Anthrahydrochinons mit Dimethyl- bzw. Diäthylsulfat geschüttelt; Anthrahydrochinon und das sogenannte  $\beta$ -Oxanthranol ergaben die gleichen Erscheinungen.

Beim *Methylieren* entsteht der gelb in Alkali lösliche Monomethyläther des Anthrahydrochinons, daran erkenntlich, daß die rote Farbe der Lösung in gelb umschlägt; außerdem entsteht ein Niederschlag von Anthrachinon und von Anthrahydrochinondimethyläther. Man erhält also durch *Sauerstoffalkylierung* die beiden Verbindungen



Monomethyläther  
gelb  
Schmelzp. 164°



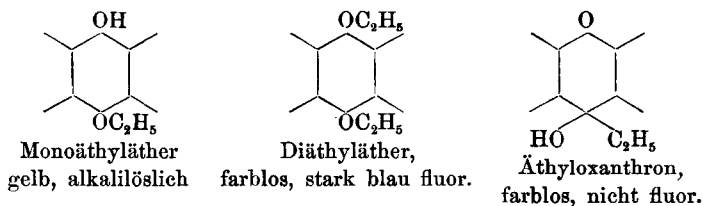
Dimethyläther  
farblos, blau fluorescierend  
Schmelzp. 202°

Zweifellos hat Liebermann letztere Verbindung in dem oben erwähnten Körper vom Schmelzp. 187° in Händen gehabt, ebenso Schulze, der einen Dimethyläther vom Schmelzp. 196° beschreibt. Der Monomethyläther wurde, wie schon erwähnt, auch durch Umlagerung von Methoxyanthron erhalten. Den Methylkohlenstoff-



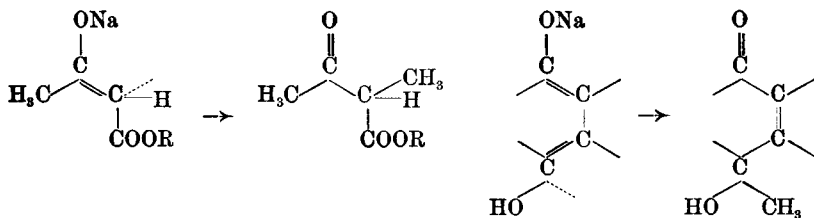
äther, das Methyloxanthron, welches Liebermann einmal erhalten hat,<sup>1)</sup> habe ich nicht isolieren können.

Ganz anders verläuft die *Äthylierung*: Man erhält neben dem alkalilöslichen, sehr oxydablen Monoäthyläther, der nicht isoliert wurde, ein Gemenge von Anthrachinon, *Anthrahydrochinondiäthyläther* vom Schmelzp. 148° und *Äthylloxanthron* vom Schmelzp. 107°.



Letztere entstehen bei dieser Methode zu etwa gleichen Teilen und sind leicht zu trennen. Es liegt also die Vermutung nahe, daß auch bei der von Liebermann und Schulze angewandten Alkylierung mit Jodäthyl beide Körper entstehen, daß aber der erstere nur den Kohlenstoff-, der andere nur den Sauerstoffäther herauspräpariert hat.

Neben der normalen *Sauerstoffalkylierung* tritt hier also auch *Kohlenstoffalkylierung* auf. Der Fall erinnert an die Alkylierung von echten Keto-Enolautomeren, wie die folgenden Formelbilder zeigen:



Die Verschiebung der Doppelbindungen ist ganz analog.

Wie nun im vorigen Kapitel gezeigt ist, sind Anthrahydrochinon und Oxanthron Isomere von unend-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1175 (1888).

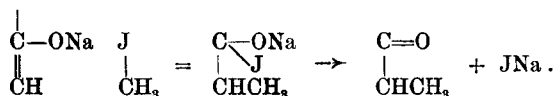
lich kleiner Isomerisationsgeschwindigkeit; wird ein Gleichgewicht durch Katalysatoren herbeigeführt, so liegt es fast gänzlich zugunsten des Enols. Man muß demnach annehmen, daß das Anthrahydrochinon im allgemeinen als Enol vorliegt und als solches auch reagiert; in alkalischer Lösung vor allem kann von einer Anwesenheit des alkaliunlöslichen Oxanthrons keine Rede sein.

Zur Erklärung der Kohlenstoffalkylierung kann man nun die folgenden Annahmen machen:

1. Man kann annehmen, daß die alkalische Lösung ein Gleichgewicht zwischen Sauerstoffsalz (Enolform) und Kohlenstoffsalz (Ketoform) enthält; letzteres ist in geringer Menge vorhanden, reagiert und wird immer neu gebildet. Diese auf der alten Annahme Laars fußende Theorie wurde kürzlich von Acree<sup>1)</sup> in einer ausführlichen Arbeit über die Phenylurazole behandelt.

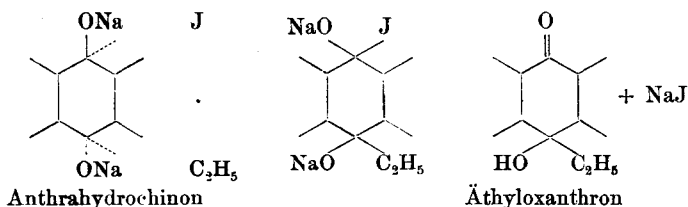
2. Nach der Ansicht Claisens entstehen zunächst Sauerstoffäther, die sich sehr rasch in Kohlenstoffäther umlagern.

3. Michael und in etwas anderer Weise Nef nehmen an, daß sich das Alkyljodid an die Doppelbindung der Enolform anlagert und unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ein Derivat der Ketoform übergeht:

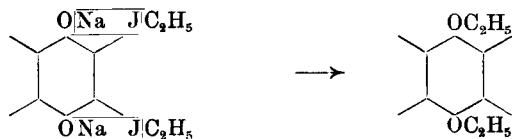


Die erste Annahme ist hier aus den oben erwähnten Gründen ausgeschlossen. Auch die zweite ist zu verwerfen, da die Sauerstoffäther ja nebenbei durch normale Alkylierung entstehen, sich aber unter gar keinen Bedingungen in Kohlenstoffäther umlagern. Dagegen erklärt die Michaelische Annahme die Erscheinungen sehr gut; sie ist in diesem speziellen Falle folgendermaßen zu formulieren:

<sup>1)</sup> Amer. chem. Journ. 38, 1 (1907).



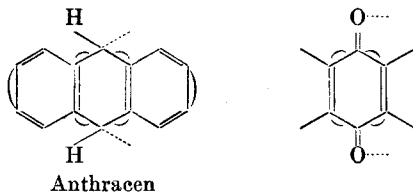
Gleichzeitig entsteht der Sauerstoffäther; mit obiger *Additionsreaktion konkurriert also die folgende Austauschreaktion:*



Beim *Äthylisieren* verlaufen beide Reaktionen anscheinend gleich schnell, da annähernd gleiche Mengen C- und O-Äther entstehen; beim *Methylieren* ist die Austauschreaktion weit geschwinder, da bis jetzt nur der Sauerstoffäther isoliert werden konnte.

#### IV. Die Reaktionsweise der meso-Anthracenderivate.

Auf Grund seiner Partialvalenzhypothese hat Thiele<sup>1)</sup> eine Formel für das Anthracen aufgestellt, die die hohe Reaktionsfähigkeit der meso-Atome erklärt. Meisenheimer<sup>2)</sup> hat diese Theorie ausgebaut und durch ein großes experimentelles Material gestützt. Nach ihm handelt es sich bei den Reaktionen der Anthracenverbindungen stets um Addition an die Enden konjugierter Systeme, und zwar bei *Anthracenderivaten* um Addition an die meso-Kohlenstoffatome, bei *Anthron-*, *Anthrachinon-* oder *Nitroderivaten* an den Sauerstoff.

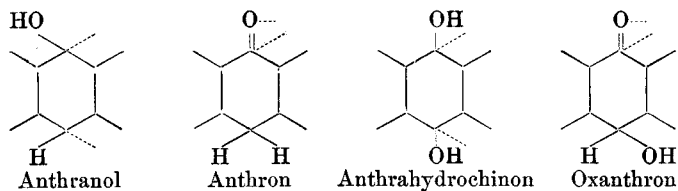


<sup>1)</sup> Diese Annalen **306**, 141 (1899).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **323**, 520 (1902), siehe besondere S. 211.

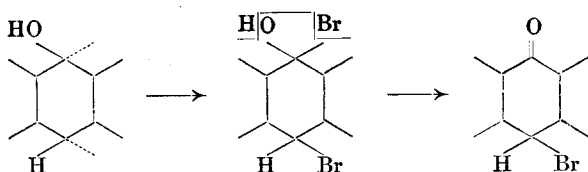
Ausgehend von dieser Grundvorstellung lassen sich nun auch die Reaktionen der oben beschriebenen Enole und Ketone verstehen, ja sogar voraussagen.

Zunächst haben die Enole mehr freie Valenzen am Kohlenstoff und sind deshalb gegen Körper, die sich am Kohlenstoff anlagern (J, Br, O usw.) weit reaktionsfähiger als die isomeren Ketone; diese hinwiederum reagieren vermöge ihrer freien Valenz am Sauerstoff leichter mit Wasserstoff.

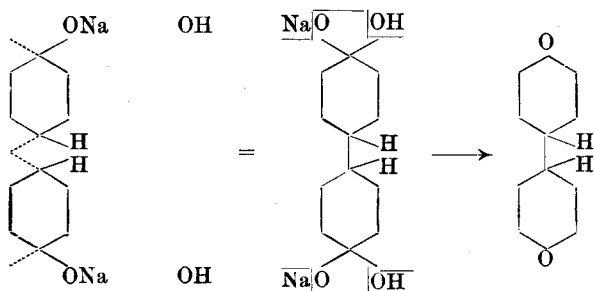


Beispielsweise ist Anthrahydrochinon autoxydabel, nicht aber Oxanthron, während umgekehrt das isomere Oxanthron schon in der Kälte durch Zinkstaub und Eisessig reduziert wird.

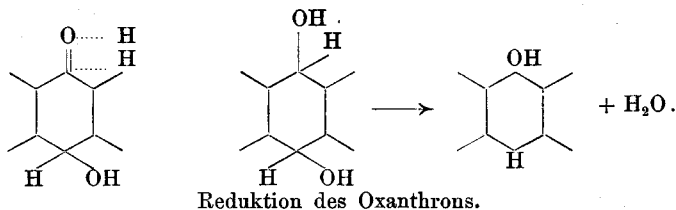
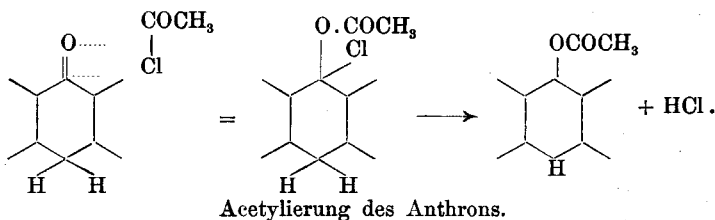
Zweitens wird stets durch Addition und nachfolgende Abspaltung aus einem Anthracen(Enol)derivat ein Anthronderivat entstehen. So bildet sich nach der im vorigen Kapitel entwickelten Theorie, die sich trefflich hier einfügt, aus Anthrahydrochinon durch Addition von Jodalkyl und Abspaltung von Jodwasserstoff ein Alkyloxanthron. Ferner entsteht z. B. durch Bromierung von Anthranol Bromanthron und nicht Bromanthranol:



Als weiteres Beispiel wurde die Oxydation von Anthranol untersucht, bei der Dianthron und nicht das isomere Dianthranol entstand:



*Drittens* wird umgekehrt aus einem *Anthron*derivat ein *Anthracen*derivat entstehen. So wird das Oxanthron durch Acetylieren in das Acetat des Anthrahydrochinons übergeführt, Anthron in Anthranolacetat. Durch Reduktion von Oxanthron entsteht primär Anthranol, das erst weiter zu Anthron umgelagert wird. Endlich gehört hierher auch die Reduktion des Anthrachinons selbst, die nur Anthrahydrochinon, nicht Oxanthron ergibt. Sie ist ganz der von Thiele<sup>1)</sup> studierten Reduktion des Benzils zu Stilbendiol analog.



## V. Farbe und Fluorescenz der meso-Anthracenderivate.

Die alte Regel von Liebermann, daß die Anthracenderivate fluorescieren, die Anthronderivate nicht, trifft

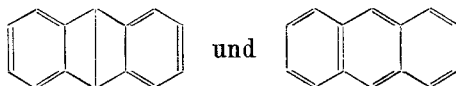
<sup>1)</sup> Diese Annalen 306, 142 (1899).

bei fast allen Verbindungen zu. Um den Einfluß verschiedener Gruppen auf die Fluorescenz zu studieren, habe ich einige Acetyl- und Benzoylderivate hergestellt. In der folgenden Tabelle bedeutet der Strich das Anthracengerippe.

	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$
Farbe:	farblos	braungelb	braun	braun
Fluorescenz:	blau, schwach	blau, sehr stark	grün, sehr stark	blaugrün, sehr stark
Farbe der alkalischen Lösung:		gelb	rot	rotgelb
	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$
Farbe:	farblos	farblos	farblos, gelbstichig	gelblich
Fluorescenz:	blau, sehr stark	blau, stark	minimal	—

Einführung von Hydroxyl in das farblose, schwach fluorescierende Anthracen verschiebt die Farbe ins Sichtbare, verstärkt die Fluorescenz und verschiebt sie nach Grün. Methylierung erhöht die Farbe bis zur Farblosigkeit, ohne die Intensität der Fluorescenz zu ändern, und Acetyl und Benzoyl schwächen letztere bis zur Vernichtung.

Ferner sei noch darauf hingewiesen, daß hier Säuren und ihre Salze, wie das braune Anthrahydrochinon und sein rotes Dinatriumsalz gleiche Konstitution, aber verschiedene Farbe zeigen, daß also hier die Salzbildung ohne formulierbare Umlagerung die Farbe vertieft; die Annahme, daß zwischen meso-Bindungsformel und aromatischer Formel des Anthracens eine Isomerie



bestehen könnte, ist allzu unwahrscheinlich.

Endlich sind die Erscheinungen am Anthrahydrochinon von Wichtigkeit für die Theorie von Baly und Ewbank<sup>1)</sup>; diese Forscher fanden, daß Phenol und noch mehr Phenolnatrium im Gegensatz zum Anisol ein Ab-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 87, II, 1347 (1905).

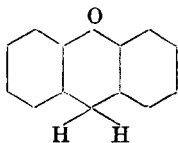
sorptionsband zeigen und erklärten dies durch eine „Isorhopenesis“ zwischen Enol- und Ketoform des Phenols. Das Anthrahydrochinon ist nun sowohl frei als noch viel mehr in Salzform viel tiefer gefärbt als sein Dimethyläther, zeigt also diesem gegenüber ähnliche Unterschiede wie das Phenol gegenüber dem Anisol. Diese Erscheinung kann hier aber nicht auf eine Oscillation zwischen Oxanthron und Anthrahydrochinon zurückgeführt werden, da ja beide Körper sich unter gewöhnlichen Umständen nicht ineinander umlagern.

Zu erwähnen ist hier endlich noch die sehr merkwürdige und auffallende Erscheinung, daß die Lösung des Anthrahydrochinons in wäßrigem Alkali beim Kochen tiefdunkelrot, bei 0° dagegen nur durchsichtig hellrot ist. Weniger deutlich ist der Unterschied beim Anthranol, dessen alkalische Lösung in der Hitze orangegelb, in der Kälte hellgrünlichgelb ist.

## Experimentelles.

### I. Anthron und Anthranol.

*Anthron* (bisher *Anthranol*),



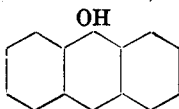
wird im Laboratorium zweckmäßig nach folgender Modifikation der Liebermann-Gimbelschen<sup>1)</sup> Methode dargestellt: Man übergießt in einem 2-Literkolben 105 g Anthrachinon und 100 g granuliertes Zinn mit 750 ccm Eisessig, erhitzt zum Sieden und fügt allmählich im Laufe von 2 Stunden 250 ccm reine konz. Salzsäure hinzu, während die Flüssigkeit stets im Sieden erhalten wird. Am Schluß ist alles Anthrachinon in Lösung gegangen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1854 (1887).

(eventuell noch etwas Zinn und Salzsäure zusetzen); man filtriert die schwach durchsichtig rote Flüssigkeit durch ein Faltenfilter, das mehrfach gewechselt wird, und setzt 100 ccm Wasser hinzu. Das Anthron krystallisiert dann rein aus. Ausbeute 80 g. Schmelzp. 153°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin 154—155°. (Liebermann und Gimbel 167—170<sup>1)</sup> Padova<sup>2)</sup> 150—155°).

Anthron ist in kaltem wäßrigem Alkali völlig unlöslich, auch in feiner Verteilung, wie man sie z. B. durch Ausfällen der Eisessiglösung mit Wasser herstellen kann. Auch fluoresciert reines Anthron in den meisten Lösungsmitteln gar nicht. Wird es durch irgendwelche Umstände fluorescierend oder löslich in Alkali, so bedeutet dies einen — partiellen — Übergang in die Enolform, Anthranol. Anthron schmilzt mit gelber Farbe, die Schmelze gibt bei langsamem Abkühlen unverändertes Anthron, bei raschem Abkühlen, z. B. Eintauchen des Reagensglases mit der Schmelze in Wasser, wird ein erheblicher Teil in kaltem Alkali gelb löslich.

*Anthranol,*



Man löst Anthron in zum Sieden erhitzter, verdünnter (5—10 prozentiger) Natronlauge auf, kühlt rasch durch Hineingeben von Eisstückchen auf  $-5^{\circ}$  ab, filtriert und gießt in 5 prozentige stark gekühlte Schwefelsäure. Der hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Eiswasser gewaschen und kurze Zeit auf Ton getrocknet. Zum Umkrystallisieren muß man rasch und in kleinen Portionen arbeiten, indem man am besten etwa je 1 bis 2 g im Reagensglas unter schwachem Erwärmen in wenig

<sup>1)</sup> Diese Annalen 212, 7 (1882).

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. XIX, 372 (1910).



Alkohol löst, filtriert und unter Zusatz von etwas Wasser schnell in Eis kühlt. Das Anthranol scheidet sich aus der gelbroten Lösung in länglichen glänzenden, braungelben Blättchen ab. Manchmal erfüllt sich das ganze Reagensglas mit einem Brei von Nadeln des durch Isomerisation gebildeten Anthrons, saugt man **rach ab**, so kann man gewöhnlich durch Fällern mit Wasser noch etwas Anthranol aus dem Filtrat erhalten.

Analyse des 12 Stunden im Exsiccator getrockneten, noch unveränderten Produktes (gelbe, homogene Krystalle unter dem Mikroskop):

0,1105 g gaben 0,3510 CO<sub>2</sub> und 0,0526 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O	Gef.
C	86,56	86,63
H	5,19	5,32

Bei langsamem Erhitzen sinkt die Substanz bei 120° zusammen, ist aber erst bei etwa 152° völlig geschmolzen. Taucht man sie dagegen in ein auf 120° erhitztes Bad, so schmilzt sie sofort völlig klar.

Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, meist unter Verwandlung in Anthron; schwer löslich in Benzin. Äther und Aceton entfärben beim Übergießen. Die gelbe Eisessiglösung entfärbt sich beim Kochen und scheidet beim Versetzen mit Wasser Nadeln des Anthrons vom Schmelzp. 154° aus. Im Exsiccator ist amorphes Anthranol in einigen Tagen isomerisiert; krystallisiertes hält sich länger. Anthranol ist glatt löslich in kaltem, wäßrigem Alkali; die Lösung ist in der Hitze orangegelb, in der Kälte hellgrünlichgelb gefärbt.

*Die gegenseitige Umwandlung von Anthranol und Anthron ineinander* geht aus der folgenden Beobachtung der Fluorescenz in verdünnten Lösungen hervor. Benzol und Benzin scheinen so langsam zu isomerisieren, daß das Gleichgewicht durch kurzes Aufkochen nicht erreicht wird.

in	Fluorescenz von			
	Anthron		Anthranol	
	kalt	nach d. Kochen	kalt	nach d. Kochen
Eisessig . .	deutlich	stark	sehr stark	stark
Alkohol . .	nicht	schwach	sehr stark	schwach
Methylalkohol	nicht	schwach	sehr stark	schwach
Äther . . .	nicht	schwach	stark	schwach
Chloroform .	nicht	minimal	sehr stark	minimal
Aceton . .	nicht	minimal	stark	minimal
Benzol . . .	nicht	nicht	sehr stark	stark
Benzin . . .	nicht	nicht	sehr stark	sehr stark

### Die Reaktionsfähigkeit von Anthron und Anthranol.

#### a) Halogene und Oxydationsmittel.

Anthron wird in kaltem Alkohol, in welchem die Isomerisationsgeschwindigkeit sehr gering ist, weder von Jod, noch Brom, Eisenchlorid oder Amylnitrit angegriffen. Beim Kochen und in rasch isomerisierenden Lösungsmitteln tritt auch in der Kälte Reaktion ein; so läßt sich z. B. Anthron in kaltem Schwefelkohlenstoff bromieren.

*Anthranol* dagegen reagiert sofort mit Brom und Jod; Eisenchlorid in Alkohol oxydiert momentan ohne Auftreten einer Färbung (Eisenchloridreaktion) zu *Dianthron*. Amylnitrit in Benzol wirkt bei 0° nicht ein, bei Zimmertemperatur entsteht plötzlich eine rasch vorübergehende tiefblaugrüne Färbung, dann krystallisiert *Dianthron* aus. Niemals entsteht *Dianthranol*, auch nicht in wäßrig alkalischer Lösung: 2 g Anthron wurden in heißem Alkali gelöst, filtriert und nach dem Abkühlen mit Ferricyankalium oxydiert. Der Niederschlag (1,7 g nach dem Trocknen) wurde mit Alkalihydrosulfit von geringen Mengen Anthrachinon befreit und aus Chloroform umkrystallisiert. Es wurden 1,2 g reines *Dianthron* isoliert.

b) *Kuppelung mit Diazoverbindungen.*

Gleiche Mengen (je 0,3 g in 50 ccm kaltem Alkohol) Anthron und Anthranol wurden bei 25°, da bei 0° überhaupt keine Reaktion eintrat, mit je etwa 0,2 g p-Nitrobenzoldiazohydrat in Alkohol versetzt (dargestellt durch Ausfällen des Natriumdiazotates mit Essigsäure und Abpressen auf Ton). Die *Anthranollösung* färbte sich sofort intensiv gelb, dann orangegelb, und schied nach einigen Stunden orangefarbene Flocken aus, deren Menge sich auf Wasserezusatz erheblich vermehrte. Sie wurden aus Xylol in roten Krystallen erhalten, die sich in alkoholischem Natron mit tief blauvioletter Farbe lösen und mit dem von Kaufler und Suchannek<sup>1)</sup> beschriebenen Anthrachinon-p-nitrophenylhydrazon identisch sind. Daneben entstanden hellgelbe Krystalle, die noch nicht untersucht sind.

Die *Anthronlösung* färbte sich schwach durchsichtig gelbbraun; nach 3 Stunden ließ sich ein unverändertes Gemenge von Anthron und Diazohydrat mit Wasser ausfällen. Auf Zusatz von etwas Natriumacetat trat, auch nach 3 Stunden, sofort Kuppelung ein.

c) *Kuppelung mit Nitrosodimethylanilin.*

Je 0,3 g Anthron und Anthranol in 50 ccm Alkohol wurden bei 10° mit je 0,2 g Nitrosodimethylanilin in Alkohol versetzt. Die Anthranollösung färbte sich schnell schmutzigbraun, dann rotbraun und zuletzt tiefviolett und ließ nach mehreren Stunden tiefblaue Prismen des von Kaufler<sup>2)</sup> beschriebenen p-Dimethylaminoanils des Anthrachinons ausfallen. Die Anthronlösung behielt lange die hellgrüne Farbe des Nitrosodimethylanilins, färbte sich dann zuletzt bräunlich. Natriumacetat führte auch hier sofort die Kuppelung herbei.

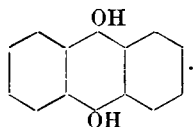
---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 524 (1907).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 525 (1907).

## II. Anthrahydrochinon und Oxanthron.

### *Anthrahydrochinon,*



Um das Anthrahydrochinon krystallisiert zu erhalten, säuert man die rote Küpe des Anthrachinons mit Schwefelsäure an, nachdem man sie in einem mit Kohlensäure gefüllten Scheidetrichter mit viel Äther überschichtet hat. Man schüttelt aus, trocknet und läßt über Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator langsam eindunsten. Dabei scheidet sich am Boden das unvermeidliche Anthrachinon in langen Nadeln ab, während das Anthrahydrochinon meist an den Wänden in schön ausgebildeten flachen braunen Nadeln hinterbleibt, die viel luftbeständiger sind als die feuchte oder amorphe Substanz. Sie lassen sich durch Auskochen mit wenig Chloroform leicht von Anthrachinon befreien; man muß nur die chloroformfeuchte und daher sauerstoffempfindliche Substanz rasch in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator bringen und durch Evacuieren trocknen.

Leicht löslich mit gelber Farbe und starker grüner Fluorescenz in Alkohol, weniger leicht in Äther, sehr schwer in Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung wird beim Kochen viel tiefer gelb, so daß die Fluorescenz fast verdeckt wird; beim Abkühlen kehren die ursprüngliche hellgelbe Farbe und die starke Fluorescenz wieder. Jod und Brom oxydieren momentan zu Anthrachinon.

Anthrahydrochinon ist glatt löslich in kalten Alkalien mit roter Farbe. Beim Kochen wird die Lösung tiefdunkelrot, beim Abkühlen in einem Kältegemisch durchsichtig hellrot, beim Kochen wiederum dunkelrot. Die Erscheinung ist so deutlich, daß man sie ganz gut in

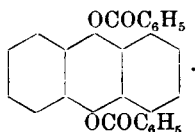
einem Reagensglas beobachten kann, dessen obere Hälfte man erhitzt, während man die untere abkühlt.

Beim Schmelzen entweicht Wasser und Anthrachinon sublimiert; die Schmelze enthält Anthron, da sie sich teilweise mit gelber Farbe in Natronlauge auflöst und dann mit alkalischer Diazobenzollösung einen Niederschlag von orangefarbenem Anthrachinonphenylhydrazon bildet, das durch seine charakteristische tiefblaue Farbe in alkoholischem Natron leicht erkannt wird und ein sicheres Reagens auf Anthron bzw. Anthranol bildet.

Die Umwandlung von Anthrahydrochinon in Oxanthron gelingt durch kalte alkoholische Salzsäure zu etwa 3 Proz., wie sich indirekt nachweisen läßt. (S. 65.) Bei längerem Kochen mit alkoholischer Salzsäure unter Luftabschluß verschwindet die Fluorescenz und es scheidet sich viel Anthrachinon aus; die gelbliche Lösung färbt sich durch Alkalizusatz rotgelb und läßt auf Säurezusatz ein Gemenge von Anthranol und Dianthron ausfallen.

#### Basizität des Anthrahydrochinons.

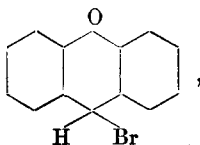
Die Lösung von etwa 3 g Anthrahydrochinon in Alkali wurde mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit  $\frac{n}{10}$ -Säure gefällt, bis die Lösung genau neutral reagierte. Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und möglichst unter Luftabschluß mit 50 ccm  $\frac{n}{10}$ -Natronlauge durchgeschüttelt. Darauf wurde die rote Lösung rasch abfiltriert, ausgewaschen, mit Säure gefällt, der Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt und durch mehrfaches Ausziehen mit Alkohol und Chloroform quantitativ in eine Platinschale befördert, eingedunstet und — als Anthrachinon — gewogen: 0,5039 g. Daraus berechnet sich auf 1 Mol. Anthrahydrochinon 2,060 Mol. Natriumhydroxyd. Anthrahydrochinon ist also in seinem roten Salze *zweibasisch*.

*Anthrahydrochinondibenzoat.*

Dargestellt durch Schütteln der erwärmten Anthrachinonküpe mit Benzoylchlorid. Der Niederschlag wird mit Natronlauge und Hydrosulfit ausgekocht und aus Xylol und Chloroform umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp.  $292^{\circ}$ , schwer in Xylol, weniger schwer in Chloroform löslich, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Lösungen fluorescieren nicht. Beständig gegen kochendes wäßriges Alkali, von alkoholischem Kali sofort verseift.

0,1770 g gaben 0,5200  $\text{CO}_2$  und 0,0676  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	80,31	80,12
H	4,34	4,28

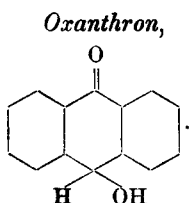
*Darstellung von Oxanthron.**Bromanthron,*

ist schon von Goldmann<sup>1)</sup> erhalten worden. Man fügt zweckmäßig zu einer kaltgesättigten Lösung von Anthron in Schwefelkohlenstoff so lange Brom hinzu, bis dessen Farbe bestehen bleibt. Es fallen dann etwa 60 Proz. der theoretischen Ausbeute an Bromanthron aus. Man kann nun in der an Bromanthron gesättigten Lösung wieder Anthron lösen und bromieren und erhält dann eine fast theoretische Ausbeute. Gelbliche Nadeln, aus Toluol. Schmelzp.  $148^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2437 (1887).

Kocht man die konz. Xylollösung mit Kupferpulver und filtriert, so scheiden sich sofort reichliche Mengen von *Dianthron* aus. (Farblose Krystalle, die bei etwa 245° schwarz werden, bei 250° schmelzen, unlöslich in wäßrigen Alkalien sind, und durch kochendes alkoholisches Alkali gelb gelöst werden.)

Beim Kochen mit Eisessig entwickelt Bromanthron reichlich Bromwasserstoff, und es scheidet sich ein dunkelgrüner, amorpher Körper ab, der in Xylol schwer mit gelblichgrüner Farbe löslich ist. Beim trocknen Erhitzen entweicht ebenfalls Bromwasserstoff, und die Schmelze enthält einen in heißem Xylol mit grüner, in kaltem mit gelber Farbe löslichen Körper. Dies Verhalten ist charakteristisch für das von Hans Meyer entdeckte *Bianthron*.



5,4 g rohes, feinkrystallinisches Bromanthron werden mit 100 ccm 50 prozentigem wäßrigem Aceton übergossen und bis zur Lösung zum Sieden erhitzt, rasch filtriert und mit 30 ccm Wasser versetzt. 3,5 g Oxanthron krystallisieren aus und werden nach dem Abpressen in noch feuchtem Zustande aus etwa 15 ccm Toluol und zur weiteren Reinigung aus Benzol umkrystallisiert.

Wie in der folgenden Mitteilung gezeigt wird, läßt sich Oxanthron auch direkt aus Anthracen durch Oxydation mit Brom in verdünntem Aceton darstellen; bei beiden Darstellungsweisen kann man übrigens auch verdünnten Eisessig oder Alkohol verwenden, nur daß dann leicht nebenbei das Acetat bzw. der Äthyläther des Oxanthrons entstehen.

0,1845 g gaben 0,5417 CO<sub>2</sub> und 0,0784 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	79,97	80,07
H	4,80	4,76

Molekulargewicht in gefrierendem Nitrobenzol K = 70.

0,1043 g gaben in 21,22 g Nitrobenzol  $\Delta$  = 0,151.

0,3830 g „ „ 21,22 g „ „  $\Delta$  = 0,556.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
M	210,1	228 227

Lange, gelbstichig weiße Nadeln; zerrieben ganz farblos. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger leicht in Eisessig, Alkohol, Äther, Benzol, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in Ligroin. Die Substanz ist löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, rasch in gelb umschlagender Farbe; sie läßt sich in den meisten Lösungsmitteln unverändert kochen. Jod ist stets, Brom in der Kälte ohne Einwirkung.

Im Reagensglase erhitzt, schmilzt Oxanthron bei 167°, während sich gleichzeitig Wasser im Röhrchen abzusetzen und Anthrachinon zu sublimieren beginnt. Die Schmelze enthält Anthron, das durch die Reaktion mit Diazobenzol identifiziert wurde; Anthrahydrochinon ließ sich nicht nachweisen.

*Reduktion:* Die nicht fluorescierende, verdünnte Lösung des Oxanthrons in Eisessig beginnt beim Schütteln mit Zinkstaub schon in der Kälte intensiv blau zu fluorescieren; die Fluorescenz verschwindet fast ganz beim Aufkochen mit Salzsäure. Es ist also zunächst Anthranol, dann durch Umlagerung Anthron gebildet. Nebenbei entsteht stets durch Isomerisation Anthrahydrochinon und daraus Anthrachinon; die konz. Lösung von 1 g Oxanthron in Eisessig färbte sich bei längerem Schütteln mit Zinkstaub grüngelb; sie wurde nach dem Filtrieren bis zur Entfärbung mit Luft geschüttelt, vom Anthrachinon abfiltriert, mit konz. Salzsäure erwärmt und mit Wasser gefällt. Durch Krystallisation wurden 0,3 g Anthron erhalten. Schmelzp. 150—155°; Diazobenzolreaktion, etwas Dianthron war beigemischt.



*Umwandlung des Oxanthrons in Anthrahydrochinon  
durch Alkali.*

Gegen kaltes wäßriges Alkali ist Oxanthron beständig. Beim Kochen wird es mit roter Farbe gelöst; beim Schütteln mit Luft scheidet sich unter Entfärbung Anthrachinon aus. Die rote Lösung gibt beim Ansäuern einen Niederschlag von grüngelbem, autoxydablem Anthrahydrochinon. Das auf diese Weise erhaltene Anthrahydrochinon ist identisch mit dem durch Verküpen von Anthrachinon gewonnenen, denn beide geben beim Behandeln mit Dimethylsulfat denselben Dimethyläther vom Schmelzp. 202°.

*Umwandlung ohne Alkali.*

Oxanthron läßt sich aus Alkohol, Benzol, Chloroform, usw. unverändert umkrystallisieren und in ihnen beliebig lange kochen. Bei längerem Kochen der konz. Lösung in trockenem Toluol tritt Braunfärbung auf und es scheiden sich schon in der Wärme braune Krystalle von den Eigenschaften des Anthrahydrochinons aus; auch Eisessig isomerisiert etwas bei längerem Kochen. Alkoholische Salzsäure sowie Natriumacetat in Alkohol lagern in der Wärme ziemlich rasch, in der Kälte langsam fast völlig zu Anthrahydrochinon um; umgekehrt entsteht Oxanthron spurenweise aus Anthrahydrochinon.

*Das Gleichgewicht Anthrahydrochinon  $\rightleftharpoons$  Oxanthron* wurde annähernd in folgender Weise bestimmt. Je etwa 0,6 g beider Körper wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 10 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Die Ketonlösung nahm rasch die gelbe Farbe und grüne Fluoreszenz des Enols an, während die Enollösung anscheinend unverändert blieb. Nach zwei Tagen wurde von ausgeschiedenem Anthrachinon abfiltriert und eine Lösung von Jod in Alkohol im Überschusse zugesetzt; hierdurch wird das Enol zu Anthrachinon oxydiert, während das Keton unverändert bleibt. Dann wurde mit wäßriger schwefliger

Säure entfärbt, noch 20 ccm Wasser hinzugefügt und das Anthrachinon abfiltriert, mit Hilfe von Chloroform in eine Platinschale befördert, eingedunstet und gewogen. Das im Filtrat befindliche Oxanthron wurde durch Alkalisieren und Luftdurchblasen ebenfalls in Anthrachinon verwandelt und als solches gewogen.

Die ursprüngliche Oxanthronlösung ergab:

0,5971 g Anthrahydrochinon auf 0,0229 Oxanthron.

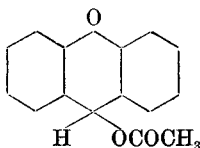
Die ursprüngliche Anthrahydrochinonlösung ergab:

0,5740 g Anthrahydrochinon auf 0,0159 Oxanthron.

Daraus berechnet sich:

1. Aus Keton entstanden 96,1 Proz. Enol und 3,9 Proz. Keton.
2. „ Enol „ 97,2 „ Enol „ 2,8 „ „

*Acetat des Oxanthrons,*



2,7 g Bromanthon werden rasch in 20 ccm heißem Eisessig gelöst und mit einer heißen Lösung von 2 g Kaliumacetat in Eisessig versetzt. Es fällt sofort Bromkalium aus; man kocht noch kurze Zeit, kühlt, bringt durch Zusatz von etwas Wasser alles in Lösung, filtriert eventuell und gibt langsam Wasser hinzu, solange noch ein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Derselbe wird aus Benzin umkrystallisiert, wobei geringe Mengen gelblicher Verunreinigungen ungelöst bleiben.

Gelbliche, fast farblose Nadeln, Schmelzp. 108°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am besten aus Benzin oder verdünntem Alkohol zu reinigen. Beständig in der Kälte gegen Brom, Bleidioxyd in Eisessig usw.; wird von kochendem Alkali zu Anthrahydrochinon verseift und umgelagert. Oxanthronacetat entsteht auch aus Anthracen durch Oxydation mit Bleidioxyd in Eisessig (vgl. S. 76).

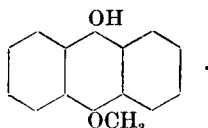
0,1566 g gaben 0,4373 CO<sub>2</sub> und 0,0700 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	76,16	76,16
H	4,80	4,96

Kocht man Oxanthron in Pyridinlösung mit Acetylchlorid, so erhält man nicht Oxanthronacetat, sondern **nur das von Liebermann<sup>1)</sup> beschriebene Anthrahydrochinondiacetat** (farblose Nadeln vom Schmelzp. 260°, durch alkoholisches Kali verseift. Lösungen schwach blau fluorescierend).

### III. Die Alkylierung des Anthrahydrochinons.

#### *Anthrahydrochinonmonomethyläther,*



Die alkalische Zinkstaub-(nicht Hydrosulfit-)küpe des Anthrachinons wird mit Dimethylsulfat geschüttelt, bis die Farbe in gelb umgeschlagen ist, im Wasserstoffstrom von dem stets entstehenden Dimethyläther und von Anthrachinon abfiltriert, angesäuert und in einem mit CO<sub>2</sub> gefüllten Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung scheidet beim Eindunsten im Vakuum große, dicke, braune Krystalle des Monomethyläthers ab, während nebenbei lange farblose Nadeln des Dimethoxydianthrons entstehen, die mechanisch leicht zu entfernen sind.

Die Analyse ergab mehrfach einen etwas zu geringen Kohlenstoffgehalt, vermutlich infolge einer Verunreinigung, die dem antoxydablen und daher schwer umzukrySTALLISIERENDEN Äther nicht entzogen werden konnte.

0,1861 g gaben 0,5437 CO<sub>2</sub> und 0,0917 H<sub>2</sub>O.

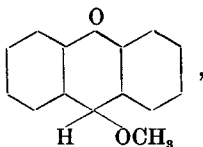
	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	80,33	79,68
H	5,39	5,50

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1172 (1888).

Braune Krystalle vom Schmelzp.  $164^{\circ}$ , leicht löslich mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz in Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Chloroform. In kaltem Alkali mit rotgelber Farbe löslich; die Lösung trübt und entfärbt sich an der Luft. Auch die kalten, neutralen Lösungen in Benzol oxydieren sich zu Anthrachinon und Dimethoxydianthron. Brom und Jod in Alkohol oxydieren momentan.

Darstellung des Anthrahydrochinonmonomethyläthers durch Umwandlung von Methoxyanthron.

*Methoxyanthron,*



ist bereits von Meisenheimer<sup>1)</sup> beschrieben worden. Es wird durch kurzes Aufkochen von Bromanthron mit Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser gewonnen, wobei man in Portionen von je etwa 0,2 g in Reagensgläsern arbeiten muß, da bei längerem Kochen Zersetzung auftritt. Das aus wenig lauwarmem Alkohol umkrystallisierte Produkt schmolz bei  $102^{\circ}$ . (Meisenheimer  $102,5^{\circ}$ ). Methoxyanthron läßt sich auch durch direkte Oxydation von Anthracen mit Brom in Methylalkohol gewinnen (vgl. S. 78).

0,1159 g gaben 0,3426  $\text{CO}_2$  und 0,0582  $\text{H}_2\text{O}$ .

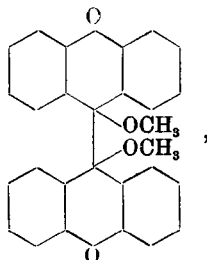
	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.
C	80,33	80,62
H	5,39	5,61

*Die Umwandlung in Anthrahydrochinonmonomethyläther* vollzieht sich partiell beim Kochen der alkoholischen Lösung mit etwas Salzsäure, wobei die farblose Lösung gelb wird und stark grünblau zu fluoreszieren beginnt. Gegen kaltes Alkali ist Methoxyanthron beständig, lau-

<sup>1)</sup> Diese Annalen 323, 236 (1902).

warmes löst es mit rotgelber Farbe; aus der Lösung erhält man durch Ansäuern und Ausäthern usw. unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln braune Krystalle des Äthers vom Schmelzp.  $164^{\circ}$ . Mischprobe mit durch Methylieren von Anthrahydrochinon gewonnenem Produkt  $164^{\circ}$ .

*9,9-Dimethoxydianthron,*



entsteht stets durch Oxydation des Monomethyläthers, bei dessen Darstellung es als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Man kocht es mit Alkalihydro-sulfit aus und krystallisiert aus Xylol und Chloroform-Petroläther um. Schmelzp.  $239\text{--}240^{\circ}$ . Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am leichtesten in Chloroform. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe und oxydiert zu Anthrachinon. Alkoholisches Kali ist ohne Einwirkung.

0,2206 g gaben 0,6537  $\text{CO}_2$  und 0,0985  $\text{H}_2\text{O}$ .

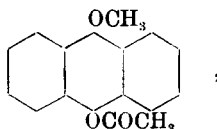
	Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{H}_4$	Gef.
C	80,69	80,82
H	4,97	4,99

Molekulargewicht in gefrierendem Naphthalin K = 69,6.

0,2985 g gaben in 20,55 g Naphthalin  $\Delta = 0,199$ .

	Ber.	Gef.
M	446	508

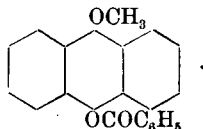
Höhere Konzentrationen, die genauere Werte ergeben hätten, konnten wegen der Schwerlöslichkeit nicht erreicht werden.

*Methylacetylanthrahydrochinon,*

durch Schütteln der gelben, alkalischen Lösung des Methyläthers mit Essigsäureanhydrid erhalten. Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol 174°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, weniger leicht in Benzol, schwer in Alkohol. Die Lösungen fluorescieren mäßig stark blau.

0,1775 g gaben 0,5002 CO<sub>2</sub> und 0,0830 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	76,65	76,83
H	5,30	5,23

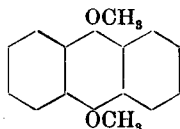
*Methylbenzoylanthrahydrochinon,*

Wie oben mit Benzoylchlorid.

Aus Eisessig hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 224°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig und Benzol, sehr schwer in Alkohol.

0,1804 g gaben 0,5304 CO<sub>2</sub> und 0,0784 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	80,46	80,10
H	4,88	4,86

*Anthrahydrochinondimethyläther,*

20 g Anthrachinon werden mit 40 g Zinkstaub gemischt, mit Alkohol angefeuchtet und mit 200 ccm 20 prozentiger Natronlauge aufgeköcht. Man versetzt

die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bis eben Anthrahydrochinon ausfällt und filtriert in eine mit  $\text{CO}_2$  gefüllte Saugflasche hinein; diese verschließt man mit einem Gummistopfen mit Glasrohr, das einen Gummischlauch mit Quetschbahn trägt. Durch letzteren läßt man unter Luftabschluß nach und nach Dimethylsulfat einsaugen und schüttelt, bis die Farbe der Lösung fast ganz verschwunden ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit Alkalihydrosulfit ausgekocht und aus Eisessig und zum Entfernen einer hartnäckig anhaftenden Verunreinigung dreimal aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute etwa 10 g.

Farblose, stark blau fluorescierende Tafeln; Schmelzpunkt  $202^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in Chloroform, sehr schwer in Alkohol. Selbst äußerst verdünnte Lösungen fluorescieren intensiv blau.

0,1744 g gaben 0,5174  $\text{CO}_2$  und 0,0946  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gef.
C	80,64	80,91
H	5,92	6,06

Methoxylbestimmung nach Zeisel: Die Substanz wurde in Eisessig gelöst; das Endprodukt der Einwirkung war Anthron.

0,1574 g gaben 0,2993 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{CH}_3)_2$	Gef.
$\text{CH}_3$	12,60	12,15

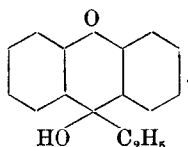
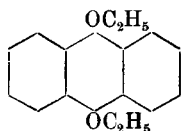
Brom wirkt in der Kälte nicht auf die Lösungen des Dimethyläthers ein; bei gelindem Erwärmen entsteht ohne eine intermediäre Dunkelfärbung Anthrachinon. In wasserfreien Lösungsmitteln tritt hierbei Brommethyl auf, das im Zeiselschen Apparat nachgewiesen wurde, aber nicht quantitativ erhalten werden konnte.

Jod wirkt in Lösung nicht ein; beim Zusammenschmelzen entsteht Geruch nach Jodmethyl, und Anthrachinon wird gebildet.

Anthrahydrochinondimethyläther schmilzt mit Chloranil gemischt zu einer intensiv dunkelblaugrünen Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen die Komponenten unverändert auskrystallisieren; er verhält sich in dieser „Chinhydronbildung“ ganz so, wie der gew. Hydrochinondimethyläther.<sup>1)</sup>

Am Licht wird die Verbindung gelb gefärbt.

*Die Äthylierung des Anthrahydrochinons:  
Anthrahydrochinondiäthyläther und Äthyloxanthron,*



Die Küpe aus 10 g Anthrachinon wurde mit 10 g Diäthylsulfat 3 Stunden an der Maschine geschüttelt, da Äthylsulfat viel träger als Methylsulfat einwirkt. Der Niederschlag wurde von der gelben Lösung des Monoäthyläthers abfiltriert, dreimal mit Alkalihydrosulfit ausgekocht und in 100 ccm 80 prozentigem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich 2,6 g reiner Diäthyläther ab, auf Zusatz von etwas Wasser weitere 0,8 g, während Äthyloxanthron in Lösung blieb.

Farblose, stark blau fluorescierende Nadeln, die am Licht bald dunkelgelb werden. Schmelzp. 148°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in Benzol und Eisessig, weniger leicht in Alkohol und Benzin.

0,1376 g gaben 0,4082 CO<sub>2</sub> und 0,0850 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	81,15	80,91
H	6,83	6,91

Mit Brom in Chloroform färbt sich der Äther bei 0° vorübergehend tief dunkelbraun; bald scheidet sich unter Entfärbung Anthrachinon ab. In Schwefelkohlenstoff

<sup>1)</sup> Schlenk, diese Annalen **368**, 278 (1909).



entsteht eine hellgelbe Fällung, die mit Wasser Bromwasserstoff abspaltet und Anthrachinon bildet.

Das *Äthyloxanthron* wurde durch Eindunsten der oben erwähnten alkoholischen Mutterlauge in bräunlichen Krystallen gewonnen (4,5 g), die nach dem Umkrystallisieren alle Fluorescenz verloren und in den charakteristischen, von Liebermann ausführlich beschriebenen farblosen glasharten Prismen vom Schmelzp. 107° erhalten wurden und alle von Liebermann angegebenen Eigenschaften zeigten.

## II. Die Oxydation des Anthracens.

Durch Oxydation des Anthracens erhält man mit den verschiedenartigsten Mitteln meist Anthrachinon. Nur K. E. Schulze<sup>1)</sup> ist es gelungen, ein Zwischenprodukt zu erhalten, das sich in Alkalien mit roter Farbe löst und als  $\beta$ -Oxanthranol bezeichnet wird.

Mit der Methode Schulzes, der *Oxydation von Anthracen mit Bleidioxyd* in Eisessig, kann man nun sukzessive Anthranol-, Oxanthron- und zuletzt Anthrachinon-derivate erhalten.

Wendet man auf 1 Mol. Anthracen 1 Mol. Bleidioxyd an und arbeitet bei nicht zu hoher Temperatur, so erhält man in ziemlich guter Ausbeute (etwa 40 bis 50 Proz.) *Anthranolacetat*, das schon von Liebermann durch Acetylieren von Anthranol erhalten worden ist. Nebenbei entsteht etwas Oxanthronacetat, während ein Teil des Anthracens unverändert bleibt. Es ist hier wohl zum ersten Male die ziemlich glatte Oxydation eines Kohlenwasserstoffs zu einem Phenol gelungen.

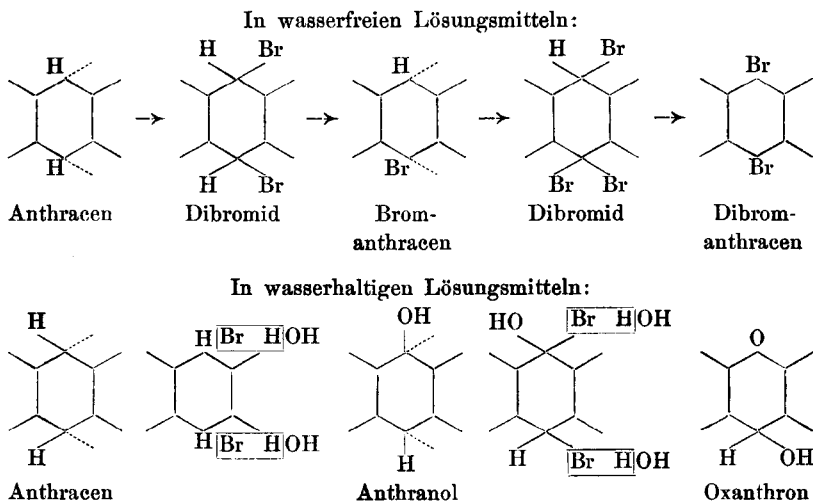
Wendet man — wie es K. E. Schulze tat — 2 Mol. Bleidioxyd an, so entsteht *Oxanthronacetat*, das sich vermutlich aus dem primär entstehenden Anthranolacetat durch weitere Oxydation bildet. Oxanthronacetat ist gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig, wie alle

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3036 (1885).



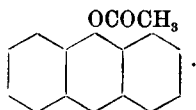
wird. Weniger glatt gelingt die Oxydation in Methylalkohol, wobei neben dem gewünschten Methoxyanthron stets Anthrachinon gebildet wird.

Zweifellos werden intermediär Anthracendihalogenide gebildet, die unter gewöhnlichen Umständen in Monohalogenanthracene übergehen, hier aber sofort hydrolysiert werden. Die Reaktion verläuft dann folgendermaßen:



### Experimentelles.

#### *Oxydation des Anthracens zu Anthranolacetat,*



3,6 g Anthracen werden in 150 g Eisessig gelöst, auf 50° abgekühlt und unter Schütteln im Lauf von  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 4,3 g Bleidioxid versetzt. Die Lösung wird hierauf bis auf etwa 40 ccm abdestilliert und so lange Wasser hinzugefügt, bis sich etwa  $\frac{1}{4}$  der Substanz abgeschieden hat (Anthracen und Anthrachinon). Der Rest wird mit Wasser gefällt und mit 40 ccm Benzin

ausgekocht. Es krystallisieren etwa 1,8 g fast reine Substanz in kurzen Krystallen aus, die aus Alkohol in langen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln anschießen. Die Benzinmutterlauge enthält stets Oxanthronacetat. Schmelzp.  $127^{\circ}$ , nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und einmaligem aus Benzin  $134^{\circ}$ . Eine zum Vergleich aus Anthron mit Pyridin und Acetylchlorid hergestellte Probe des Anthranolacetats schmolz bei  $133^{\circ}$  (Liebermann  $127-130^{\circ}$ ).

0,1298 g gaben 0,3892  $\text{CO}_2$  und 0,0592  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$	Gef.
C	81,36	81,78
H	5,10	5,13

Anthranolacetat fluoresciert mäßig stark blau; durch kochendes oder alkoholisches Kali wird es zu Anthranol verseift, das durch die Reaktion mit Diazobenzolchlorid erkannt wurde.

Oxydiert man Anthracen in einer Mischung von Alkohol und Toluol unter Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure mit frisch gefälltem Mangandioxyd, so erhält man schmierige Produkte, die sich teilweise mit rotgelber Farbe in alkoholischem Kali lösen. Diazobenzolchlorid reagiert nicht; die durch Säuren aus der rotgelben alkalischen Lösung gefällte Substanz schmilzt unscharf oberhalb  $210^{\circ}$ . Vermutlich handelt es sich um *Dianthranol*, das durch das Alkali aus dem durch Oxydation gebildeten *Dianthron* entsteht. (Schmelzpunkt des Dianthranols nach H. Meyer unscharf bei  $230^{\circ}$ .) Dagegen wird Anthranolacetat stets bei Gegenwart von Eisessig erhalten, selbst wenn er mit Toluol verdünnt ist, mag man nun Bleidioxyd, Mangandioxyd, Vanadinsäure oder Ceriacetat anwenden.

#### *Oxydation des Anthracens zu Oxanthronacetat.*

Man fügt zu der auf  $70^{\circ}$  abgekühlten Lösung von 3,6 g Anthracen in 100 g Eisessig langsam 9,6 g Bleidioxyd hinzu; etwa beim Abkühlen auskrystallisiertes

Anthracen löst sich hierbei wieder auf. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich etwas Anthrachinon aus. Man destilliert bis auf 40 ccm ab, fällt das Anthrachinon mit etwas Wasser aus, gießt in viel Wasser und krystallisiert aus Benzin um. Ausbeute 1,5 g. Nadeln, Schmelzp. 108—109°. Die Mischprobe mit dem in der vorigen Mitteilung beschriebenen Oxanthronacetat aus Bromanthon schmolz bei 108°.

0,1274 g gaben 0,3552 CO<sub>2</sub> und 0,0561 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	76,16	76,06
H	4,80	4,93

*Oxydation des Anthracens mit Halogenen zu Oxanthron.*

Die heiße Lösung von 3,6 g Anthracen in 200 ccm Aceton wird schnell in 100 ccm Eiswasser gegossen und sofort unter Kühlen und starkem Schütteln mit einer Lösung von 6,4 g Brom in verdünntem Aceton in etwa 3 Portionen versetzt. Es geht fast alles in Lösung; das Ungelöste wird wiederum in Aceton gelöst, mit Wasser gefällt und mit Brom oxydiert. Die Lösungen gießt man in 2 Liter Wasser, verreibt den Niederschlag mit etwas Äther und krystallisiert die noch feuchte Substanz aus Toluol um. Ausbeute 2,5 g.

Das Produkt schmolz unter Zersetzung bei 167° und erwies sich auch durch die übrigen Eigenschaften als Oxanthron.

0,1706 g gaben 0,4980 CO<sub>2</sub> und 0,0740 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	79,97	79,70
H	4,80	4,85

Leitet man in eine Aufschlammung von Anthracen in Wasser unter heftigem Turbinieren bei 25—30° Chlor ein, so entsteht ein Gemenge von Oxanthron und chloriertem Anthracen, welches durch Alkohol getrennt

werden kann, in dem die Chloranthracene fast unlöslich sind; die Ausbeute an Oxanthron scheint sehr von dem Grade der Verteilung des Anthracens abzuhängen. Bei gepulvertem Anthracen erhält man 25—30 Proz. Oxanthron, löst man dagegen das Anthracen in Eisessig, gießt in Wasser und chloriert nun diese Flocken, so ergeben sie etwa 75 Proz. Ausbeute. (Aus 3,6 g Anthracen wurde 2,7 g Oxanthron neben 0,8 g chloriertem und unverändertem Anthracen erhalten.)

*Oxydation des Anthracens mit Brom in Methylalkohol  
zu Methoxyanthron.*

Da man wegen der Unbeständigkeit des Methoxyanthrons einen Überschuß an Brom vermeiden, vielmehr stets bei Gegenwart eines Überschusses von Anthracen arbeiten muß, da aber Anthracen in Methylalkohol kaum löslich ist, so gelang die Darstellung erst nach vielen Versuchen auf folgende Weise: 3,6 g Anthracen wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und diese Lösung *gleichzeitig* mit einer Lösung von 6,4 g Brom in Methylalkohol in dünnem Strahle in 1 Liter Methylalkohol unter Rühren einfließen gelassen. Auf Zusatz von 100 ccm Wasser schied sich etwas Anthrachinon und Anthracen aus; aus dem Filtrat wurden durch Fällen mit viel Wasser und Umkrystallisieren aus wenig Alkohol 1,1 g Methoxyanthron vom Schmelzp.  $102^{\circ}$  gewonnen.

---

# Über Phenanthren-2-sulfosäure und einige ihrer Derivate;<sup>1)</sup>

von *Håkan Sandqvist*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Upsala.]

(Eingelaufen am 3. Dezember 1910.)

Das als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung dienende Kaliumphenanthren-2-sulfonat wird als Nebenprodukt bei der Sulfurierung des Phenanthrens nach Kunz<sup>2)</sup> aus dem Bariumsulfat gewonnen. Man kocht das bei dem Neutralisieren des Sulfurierungsgemisches entstandene Bariumsulfat mit verdünnter Schwefelsäure aus und führt die Säurelösung über die Ammoniumsalze in die Kaliumsalze über. Diese werden einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, die, der Beschaffenheit des Kalium-2-sulfonates wegen, sehr lästig ist. Dieses Salz bildet, wie alle Phenanthren-sulfonate, gern übersättigte Lösungen und krystallisiert in äußerst kleinen Krystallen, die unter dem Mikroskope kurzen zottigen Haaren sehr ähneln. Das auskrystallisierte Salz mit der Lauge sieht wie saure Milch mit ihren Molken aus, es ist sehr voluminös und äußerst schwer zu filtrieren.

Die wenigstens annähernde Einheitlichkeit und die Zugehörigkeit zur 2-Reihe des Phenanthrens ist durch die Überführung in den Methylester und in 2-Phenanthrol bewiesen.

*Phenanthren-2-sulfosäure*,  $C_{14}H_9SO_3H + H_2O$ .

Der größte Teil der bei dieser Untersuchung benutzten freien Säure ist folgendermaßen dargestellt. 12,4 g

<sup>1)</sup> Näheres hierüber wird voraussichtlich später berichtet werden. Auch andere Sulfosäuren und andere Phenanthrenderivate sind in Angriff genommen. — Über Phenanthren-3-sulfosäure siehe Sandqvist, diese *Annalen* **369**, 104 (1909).

<sup>2)</sup> Untersuchungen über Phenanthren, Berlin 1902, S. 120 und diese *Annalen* **321**, 263 (1902).

Sulfochlorid<sup>1)</sup> wurden mit 25—30 ccm Wasser in einem Jenarohre eingeschmolzen und eine Stunde auf 130—135° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt eine fast weiße, kleisterähnliche, aus äußerst kleinen Nadeln bestehende Masse. Der Chlorwasserstoff wurde durch mehrmaliges Verdünnen und Abdampfen, Trocknen über Schwefelsäure und schließlich über gesättigter Natronlauge im Vakuumexsiccator fast völlig beseitigt. Ausbeute quantitativ.

Um noch reinere Säure zu bekommen, fällte ich einen Teil obigen Präparates mit Bariumchlorid und zersetzte das durch Auswaschen völlig von Chlor befreite Bariumsalz mit Schwefelsäure. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade und über Schwefelsäure eingetrocknet und die Säure aus Benzol umkrystallisiert.

Auch aus dem durch Sulfonieren nach Pschorr<sup>2)</sup> erhaltenem Bleisalz habe ich mit Schwefelwasserstoff Phenanthren-2-sulfosäure erhalten, jedoch nicht ganz rein.

Die *Beschaffenheit* der Säure ist im feuchten Zustande kleisterartig, sie kann durch Absaugen gar nicht vom Wasser befreit werden. Das nach der ersten Methode hergestellte Präparat war nach dem Trocknen ein etwas rötliches Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Toluol noch rötlicher, aber nun völlig frei von Chlor wurde. Das aus Bariumsalz stammende Präparat war fast weiß, die Lösung jedoch ziemlich stark gelb. Die Säure ist in Wasser weit weniger löslich als die 3-Sulfosäure. In kochendem Benzol ist sie schwer löslich, leichter in Toluol; kochendes Nitrobenzol nimmt beträchtliche Quantitäten auf. Beim Erkalten fällt die Säure als flockiger Niederschlag, der sehr schwer vom Lösungsmittel zu befreien ist.

Der *Schmelzpunkt* ist ein wenig unbestimmt. Er liegt bald 1 oder 2° über, bald ebensoviel unter 150°. Vor-

<sup>1)</sup> Vgl. unten.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4004 (1901).



heriges Erhitzen auf 75°, 91° oder 117° ändert ihn nicht, was darauf deutet, daß nur ein Hydrat existiert, mit 1H<sub>2</sub>O, wie die Analyse zeigt. Über den Schmelzpunkt erhitzt, geht die Säure in ein dunkles Glas über, das mit Wasser eine trübe Lösung gibt.

0,8994 g über Schwefelsäure getrocknete Säure aus Bariumsalz wurde zu 100 ccm gelöst. 40,00 ccm dieser Lösung verbrauchten 12,98 ccm 0,10028 n-Lauge.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H + H <sub>2</sub> O		Gef.
H <sub>2</sub> O	6,5	6,6

Das *Leitvermögen* der Säure ist an verschiedenen Präparaten gemessen. Wahrscheinlich eines geringen Ammoniumcarbonatgehaltes des Wassers wegen sind diese Messungen nicht gut gelungen. So viel kann doch gesagt werden, daß *die Leitfähigkeit der 2-Sulfosäure sich sehr wenig von der der 3-Sulfosäure<sup>1)</sup> unterscheidet.*

#### *Einige Salze der Phenanthren-2-sulfosäure.*

Die Salze sind meistens durch Fällen von Metallsalzen mit Sulfosäure oder mit Lösungen der verhältnismäßig leicht löslichen Alkalisalze und Auswaschen des schwer löslichen Niederschlages hergestellt. Sie bilden schmierige Niederschläge, die gewöhnlich nur sehr schwer von Wasser zu befreien sind. Auch ist es oft schwierig zu wissen, wo das hygroskopische Wasser endet und das Krystallwasser beginnt. Gewöhnlich geht das meiste Wasser bei einer gewissen Temperatur fort, aber bei stärkerer Erhitzung verliert das Salz allmählich noch etwas an Gewicht, ohne daß eine Zersetzung wahrnehmbar ist. (Siehe u. a. das Kaliumsalz.)

Als Analysenmaterial hat der bei den Löslichkeitsbestimmungen übrig bleibende Bodenkörper gedient, welcher wenigstens eine Woche mit Wasser gewöhnlicher Temperatur in Berührung gewesen ist. Auf diese Bodenkörper beziehen sich auch im allgemeinen die Beschreibungen der Salze.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 369, 107 (1909).

Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurden die Salze mit Wasser bei 20,0° 6—7 Tage geschüttelt, wonach mindestens 30—50 g der Lösung abfiltriert wurden und die Salze zuletzt wasserfrei gewogen wurden. Nur das Ferrosalz wurde auf eine andere Weise, als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bestimmt. *Die Löslichkeit ist die Anzahl Gramme wasserfreies Salz, die in 100 g Wasser bei 20,0° gelöst sind.* — Auch<sup>1)</sup> die Salze der 2-Sulfosäure zeigen große Neigung zur Übersättigung.

Das Kaliumsalz ist von Werner und Rekner<sup>2)</sup> als weiße Blättchen beschrieben, die nach dem Trocknen im Exsiccator wasserfrei sind. Aus konzentrierterer Lösung erhalten, stellt es einen Brei verfilzter Krystalle dar. Aus verdünnter, kalter Lösung feine Nadeln und Haare, auch einzelne Blätter unbestimmter Form. Der Gewichtsverlust des über Schwefelsäure getrockneten Salzes beim Erhitzen gegen 200° entspricht genau  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Der weitaus größte Teil dieses Wassers geht schon unter 100° fort; so verlor bei einem Versuche das Salz bei 94° 2,72 Proz. an Gewicht, bei allmählichem Steigern der Temperatur allmählich mehr, so daß es bei 191° noch 0,27 Proz., in Summa 2,99 Proz. verloren hatte. — Die Analysen beziehen sich auf verschiedene Präparate.

Löslichkeit: 0,273; bei Kochtemperatur der gesättigten Lösung: 7,3.

- I. 0,3085 g, über Schwefelsäure getr., verloren bei 210° 0,0090.  
 II. 0,3853 g, „ „ „ „ 186° 0,0105.  
 III. 0,6728 g, „ „ „ „ 191° 0,0201.

Ber. für		Gef.		
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I	II	III
$\text{H}_2\text{O}$	3,0	2,9	2,7	3,0
I. 0,3748 g, bei 186° getrocknet, gaben		0,1051 $\text{K}_2\text{SO}_4$ .		
II. 0,6488 g, „ 191° „ „		0,1816 $\text{K}_2\text{SO}_4$ .		

Ber. für		Gef.	
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3\text{K}$		I	II
K	13,2	12,6	12,6

<sup>1)</sup> Vgl. diese Annalen 369, 112 (1909).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 321, 274 (1902).

Das *Ammoniumsalz* beschreiben Werner und Rekner<sup>1)</sup> als weiße Blättchen. Ich habe es als Anhäufung von zipfeligen weißen Blättchen erhalten. Nach Erhitzen auf dem Wasserbade ist es wasserfrei. Löslichkeit 0,37.

Das *Natriumsalz*, kleine, seidenglänzende, unregelmäßige, oft strauchartig verzweigte Blätter oder Nadeln mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das zum größten Teil unter  $100^\circ$  fortgeht. Löslichkeit 0,42.

0,5704 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren beim Erhitzen bis auf  $186^\circ$  0,0174.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gef.
$\text{H}_2\text{O}$ 3,1	3,1

0,5530 g, wasserfrei, gaben 0,1371  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3\text{Na}$	Gef.
Na 8,2	8,0

Das *Calciumsalz*, äußerst kleine Krystalle unbestimmter Form, ohne Krystallwasser. Löslichkeit 0,024.

0,4027 g, bei  $198^\circ$  getrocknet, gaben 0,0981  $\text{CaSO}_4$ .

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Ca}$	Gef.
Ca 7,2	7,2

Das *Bariumsalz*, zu leichten Flocken vereinigte Kryställchen mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , das zum größten Teil unter  $100^\circ$  fortgeht. Löslichkeit 0,016.

0,3810 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei  $198^\circ$  0,0053.

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gef.
$\text{H}_2\text{O}$ 1,4	1,4

0,3757 g, bei  $198^\circ$  getrocknet, gaben 0,1330  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Ba}$	Gef.
Ba 21,1	20,8

Das *Magnesiumsalz*, ungewöhnlich große, langgestreckte, unregelmäßige Blätter, die, über Schwefelsäure getrocknet,  $6\text{H}_2\text{O}$  enthielten. Dieses Wasser geht zum größten Teil unter  $122^\circ$  fort. Löslichkeit 0,051.

0,1395 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei  $193^\circ$  0,0234.

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Mg} + 6\text{H}_2\text{O}$	Gef.
$\text{H}_2\text{O}$ 16,7	16,8

<sup>1)</sup> Diese Annalen 321, 273 (1902).

0,2249 g, bei 193° getrocknet, gaben 0,0500  $\text{MgSO}_4$ .

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Mg}$		Gef.
Mg	4,5	4,5

Das *Zinksalz* sieht wie das Magnesiumsalz aus, enthält auch  $6\text{H}_2\text{O}$ . Löslichkeit 0,083.

0,2563 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 192° 0,0397 Wasser.

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$		Gef.
$\text{H}_2\text{O}$	15,7	15,5

0,2307 g, bei 193° getrocknet, gaben 0,0318  $\text{ZnO}$ .

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Zn}$		Gef.
Zn	11,3	11,1

Das *Ferrosalz* ist von Werner<sup>1)</sup> als undeutlich krystallinischer Niederschlag beschrieben. Ich habe es in rein weißen, zipfeligen, langgestreckten Blättern mit  $5\text{H}_2\text{O}$  erhalten, das bei 110° fortgeht. Löslichkeit 0,044.

0,4340 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 110° 0,0590.

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Fe} + 5\text{H}_2\text{O}$		Gef.
$\text{H}_2\text{O}$	13,6	13,6

0,3750 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,0515  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Fe}$		Gef.
Fe	9,8	9,6

Das *Bleisalz* hat Pschorr<sup>2)</sup> hergestellt und als mit  $2\text{H}_2\text{O}$  krystallisierend beschrieben. Ich habe es sowohl nach Pschorr als auch aus Phenanthren-2-sulfosäure dargestellt und in beiden Präparaten  $1\text{H}_2\text{O}$  gefunden, das bei 113° fortgeht. Löslichkeit 0,014.

I. Material nach Pschorr hergestellt. 0,2990 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 180° 0,0071.

II. 0,4496 g, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 195° 0,0112.

Ber. für		Gef.	
$(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$		I	II
$\text{H}_2\text{O}$	2,4	2,4	2,5
0,4384 g, bei 195° getrocknet, gaben 0,1853 $\text{PbSO}_4$ .			
Ber. für $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{Pb}$		Gef.	
Pb	28,7	28,9	

<sup>1)</sup> Diese Annalen **321**, 259 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4004 (1901).

Das *Kupfersalz*, äußerst kleine, drahtförmige, blaugrüne Krystalle. Bei 110—114° getrocknetes Salz scheint noch mindestens 1H<sub>2</sub>O zu enthalten. Löslichkeit 0,25.

Das *Silbersalz*, weißer, flockiger Niederschlag von äußerst kleinen Krystallen. Wasserfrei. Löslichkeit 0,099.

0,6700 g, bei 195° getrocknet, gaben 0,2617 AgCl.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> Ag	Gef.
Ag 29,6	29,4

In folgender Tabelle sind Wassergehalt und die Löslichkeiten (L) der Phenanthren-2-sulfonate bei 20,0° zusammengestellt.

Salz von	L	H <sub>2</sub> O
H <sub>4</sub> N	0,37	—
Na	0,42	1/2
K	0,273	1/2
Ag	0,099	0
Mg	0,051	6
Ca	0,024	0
Fe	0,044	5
Cu	0,25	—
Zn	0,083	6
Ba	0,016	1/2
Pb	0,014	1

#### *Phenanthren-2-sulfochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>Cl.

Diese Verbindung wird durch Behandeln des ausfraktionierten Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid gewonnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und schließlich Eisessig wurde sie als weiße, oft lange, spießförmige Blätter erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt 156° hatten. Schwerer löslich in Äther und Benzol als das 3-Sulfochlorid. 1 g braucht bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung etwa 200 ccm Äther oder 23 ccm Chloroform.

Die Einheitlichkeit dieses Körpers, der ja als Ausgangsmaterial sowohl für die Säure als für die meisten Derivate gedient hat, ist dadurch bewiesen, daß kleine

Rückstände nach Auflösung einer größeren Menge in Äther und nach Umwandeln einer anderen Menge in Methylester durch Methylalkohol, denselben Schmelzpunkt haben, wie die anfängliche Substanz.

Im Einschmelzrohre mit Wasser auf  $126^{\circ}$  erhitzt, gibt das Sulfochlorid die freie Säure. Die Sulfosäuregruppe scheint schwerer abspaltbar zu sein, als die der 3-Sulfosäure, indem 2-stündiges Erhitzen mit der 20-fachen Menge Wasser auf  $260\text{--}280^{\circ}$  hier nötig ist, um bis zum Phenanthren zu gelangen, das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

0,2655 g gaben (nach Dennstedt)  $0,5932\text{ CO}_2$ ,  $0,0797\text{ H}_2\text{O}$   
und  $0,2199\text{ BaSO}_4$ .

0,2048 g gaben  $0,1044\text{ AgCl}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_2\text{Cl}$	Gef.
C	60,8	60,9
H	3,3	3,4
S	11,6	11,4
Cl	12,8	12,6

*Phenanthrenchinon-2-sulfochlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ .

Dasselbe wird durch Oxydieren des eben beschriebenen Sulfochlorids in Eisessiglösung mit Chromsäure hergestellt. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig bestand das Chinonsulfochlorid aus einer tiefgelben Masse langer, rechteckiger oder spitzer Blätter oder platter Nadeln, die unter Zersetzung bei  $245\text{--}246^{\circ}$  schmelzen.

0,2818 g gaben (nach Dennstedt)  $0,5665\text{ CO}_2$ ,  $0,0661\text{ H}_2\text{O}$ ,  
 $0,1995\text{ BaSO}_4$  und  $0,1338\text{ AgCl}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{SCl}$	Gef.
C	54,8	54,8
H	2,3	2,6
S	10,5	9,7
Cl	11,6	11,7

*Phenanthren-2-sulfamid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,

wird durch Schütteln einer benzolischen Lösung des Sulfochlorides mit konz. Ammoniak hergestellt. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Blättchen vom Schmelzp.  $253\text{--}254^{\circ}$ .

0,3260 g gaben 15,0 ccm Stickgas bei 15,3° u. 759,7 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2SN$	Gef.
N	5,5	5,5

*Phenanthren-2-sulfanilid*,  $C_{14}H_9SO_2NHC_6H_5$ .

Durch Kochen des Sulfochlorids mit Anilin dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert bildet es weiße, sternförmig geordnete Nadeln vom Schmelzp. 157—158°.

0,1351 g gaben 0,3582  $CO_2$  und 0,0601  $H_2O$ .

0,3082 g „ 11,8 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_2SN$	Gef.
C	72,0	72,3
H	4,5	5,0
N	4,2	4,4

*Phenanthren-2-sulfosäuremethylester*,  $C_{14}H_9SO_3CH_3$ .

Werner und Rekner<sup>1)</sup> haben diese Verbindung als weiße, blau fluorescierende Blätter vom Schmelzpunkt 96—98° beschrieben. Da dieser Ester das einzige eigentliche Sulfosäurederivat ist, wodurch die Phenanthren-2-sulfosäure vorher charakterisiert war, habe ich es mir angelegen sein lassen, ihn auf verschiedene Weise darzustellen, um die Zusammengehörigkeit der hier beschriebenen Derivate mit den vorher als 2-Derivate bezeichneten nachzuweisen.

Teils bin ich von dem durch Fraktionieren erhaltenen Kalisalze ausgegangen, das sich mit Dimethylsulfat fast quantitativ in 2-Methylester überführen läßt; teils bin ich auch von dem Sulfochlorid ausgegangen, das bei längerem Stehen mit Methylalkohol in Methylester umgewandelt wird.

Diese Substanz ist mindestens dimorph. Die stabilste Form ist in quadrat- oder rhombenähnlichen Tafeln krystallisiert; daneben wurden auch lange, oft spießförmige Blätter beobachtet. Bisweilen kann man diese, wenn sie mit dem Lösungsmittel in Berührung sind, in jene übergehen sehen. Auch aus dem Schmelzfluß

<sup>1)</sup> Diese Annalen 321, 274 (1902).

können mindestens zwei Formen entstehen. Dem Hrn. Privatdozenten Benedicks bin ich für eine Untersuchung dieser Verhältnisse in seinem Heizmikroskope sehr zu Dank verpflichtet. Die Substanz ist ziemlich stark doppelbrechend und wahrscheinlich asymmetrisch. Beim Erstarren des geschmolzenen Präparates bei niedriger Temperatur konnte eine strahlige Modifikation erhalten werden, die niedrigeren Schmelzpunkt und viel größere Krystallisationsgeschwindigkeit (trotz niedrigerer Temperatur) besaß, als die beim Erstarren bei höherer Temperatur erhaltene, in kleinen Krystallindividuen mit scharfer, rhombischer Begrenzung sich ausscheidende Form. Beide Formen können miteinander und mit untergekühlter Schmelze sehr lange koexistieren. Das Präparat konnte sowohl ganz in „Strahlen“ als ganz in „Rhomben“ übergeführt werden.

Diese Beobachtungen werfen Licht auf die Schmelzerscheinungen dieser Substanz. Früher<sup>1)</sup> ist hervorgehoben worden, daß mehrere Phenanthrenderivate zwei Schmelzpunkte haben, was ja auch auf Dimorphie deutet. Phenanthren-2-sulfosäuremethylester, aus Methylalkohol oder Eisessig krystallisiert, schmilzt gewöhnlich bei 101,5°; aber einmal wurde auch bei aus Methylalkohol krystallisiertem Material der Schmelzp. 92,5—93° beobachtet. Bei nochmaliger Bestimmung des Schmelzpunktes eines im Kapillarröhrchen wieder erstarrten Präparates erhält man abwechselnd 101,5°, 98° oder auch etwa 85° (nicht so scharf). Oft schmilzt ein Teil der Schmelzpunktsprobe bei einer dieser Temperaturen und der Rest bei einer anderen. Bisweilen erstarrt bei Erhöhung der Temperatur der schon geschmolzene Teil, ehe die ganze Probe noch einmal schmilzt.

Die beschriebenen kleinen Rhomben schwimmen oft in einer im übrigen geschmolzenen Probe umher und geben ihr ein trübes Aussehen, bis sie bei 101—102°

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen 369, 113, 116, 117 (1909).



momentan verschwinden. Ob diese 3 bis 4 Schmelzpunkte,  $101,5^{\circ}$ ;  $98^{\circ}$ ;  $92,5$ — $93^{\circ}$  (?) und  $85^{\circ}$ , alle verschiedenen Formen des Esters entsprechen, oder, ob z. B. der niedrigste, der auch einige Grade variiert, vielmehr ein Gemisch zweier Formen repräsentiert, ist ja nicht zu sagen. Man kann ja auch denken, daß Schmelzpunkts-erniedrigung durch die amorphe Form, unterkühlte Flüssigkeit, hervorgebracht wird, wie es beim Schwefel der Fall sein kann.

*Phenanthrenchinon-2-sulfosäuremethylester*,  $C_{14}H_7O_2SO_3CH_3$ , wurde durch Oxydation des Methylesters mit Chromsäure in Eisessig hergestellt. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig wurde der Chinonester in gelben, unregelmäßigen Blättern mit dem Schmelzp.  $196$ — $197^{\circ}$  erhalten. Doch wurden auch langgestreckte, schief geschnittene Blätter vom Schmelzp.  $192$ — $192,5^{\circ}$  wahrgenommen, die nicht weniger rein sein dürften als die vorige Form. Wahrscheinlich liegt auch hier Dimorphie vor.

0,2398 g gaben (nach Dennstedt)  $0,5293 CO_2$ ,  $0,0685 H_2O$  und  $0,1838 BaSO_4$ .

	Ber. für $C_{15}H_{10}O_6S$	Gef.
C	59,6	60,2
H	3,3	3,2
S	10,6	10,5

*Phenanthren-2-sulfosäureäthylester*,  $C_{14}H_9SO_3C_2H_5$ .

Derselbe wurde durch längeres Stehenlassen von Sulfochlorid mit Äthylalkohol als weiße Substanz erhalten, die, aus Alkohol umkrystallisiert, etwas gelblich-braune, spitze Blätter vom Schmelzp.  $88,5^{\circ}$  bildet.

0,2621 g gaben (nach Dennstedt)  $0,6472 CO_2$ ,  $0,1212 H_2O$  und  $0,2125 BaSO_4$ .

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3S$	Gef.
C	67,1	67,3
H	4,9	5,2
S	11,2	11,1

*2-Phenanthrol*,  $C_{14}H_9OH$ .

Diese Verbindung ist früher von Werner und Rekner<sup>1)</sup> und von Pschorr<sup>2)</sup> dargestellt, welche ihr den Schmelzp.  $169^{\circ}$  und  $168^{\circ}$  beilegen. Um die Verknüpfung der hier beschriebenen Sulfosäurederivate mit den von anderen Forschern als Phenanthren-2-derivate vorher bezeichneten weiter zu sichern, habe ich das fraktionierte Ausgangssalz auch der Kalischmelze unterworfen. Das so erhaltene Phenanthrol wurde aus Alkohol und dann aus Benzol mit Ligroin umkrystallisiert und hatte den konstanten Schmelzp.  $169^{\circ}$ , woraus ersichtlich, daß 2-Phenanthrol vorliegt.

Die *Pikrinsäureverbindung* krystallisiert in roten Nadeln, die bei  $156^{\circ}$  schmelzen.

---

## Über die Umwandlung von Cumarinen in Cumarinsäuren und in o-Cumarsäuren;

von *K. Fries* und *W. Volk*.

[Zweite Mitteilung.]

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingelaufen am 10. Dezember 1910.)

---

In einer unter dem gleichen Titel in diesen Annalen erschienenen Abhandlung<sup>3)</sup> haben Fries und Klostermann vergleichende Versuche über 4-Alkylcumarine, 3,4-Dialkylcumarine und im Pyronring nicht alkylierte Cumarine mitgeteilt, die erkennen lassen, daß der Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl in dem durch Sauerstoff ge-

---

<sup>1)</sup> Diese Annalen **321**, 305 (1902).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4005 (1901).

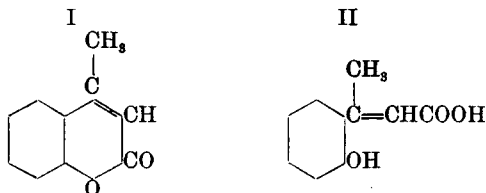
<sup>3)</sup> Diese Annalen **362**, 1 (1908).

schlossenen Ring des Cumarins die Neigung der Cumarine Cumarinsäuren und Cumarsäuren zu bilden, stark beeinflußt.

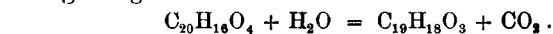
Von 4-Alkylcumarinen waren das 4,6- und das 4,7-Dimethylcumarin<sup>1)</sup> zum Vergleich herangezogen worden.

Wir haben jetzt die Untersuchung auch auf das 4-Methylcumarin (I) selbst ausgedehnt. Wie zu erwarten, schließt es sich in bezug auf Cumarin- und Cumarsäurebildung eng an die eben genannten, in 4-Stellung methylierten Cumarine an.

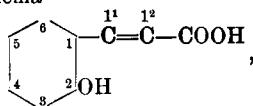
Das 4-Methylcumarin<sup>2)</sup> wird durch wäßrige Alkalien langsamer wie das Cumarin zur Cumarinsäure aufgespalten; andererseits geht unter dem Einfluß starker Laugen die Cumarsäureumwandlung, die zur 1<sup>1</sup>-Methyl-2-cumarsäure (II) führt, bedeutend leichter vor sich, wie bei der nicht methylierten Verbindung.



Mit Alkalialkoholaten bildet 4-Methylcumarin, in scharfem Gegensatz zum Cumarin, keine Cumarsäure. Es entsteht vielmehr eine Verbindung  $C_{20}H_{16}O_4$ , die mit wäßrigen Alkalien leicht im Sinne der folgenden Gleichung reagiert:



<sup>1)</sup> Die Bezifferung der C-Atome in Cumarin- und Cumaronverbindungen geschieht nach M. M. Richter. Bei Cumarsäuren benutzen wir das Schema

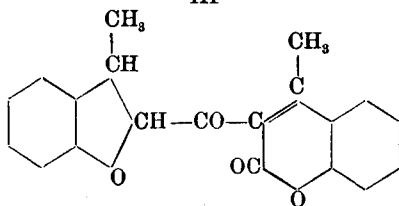


da die übliche Bezeichnung mit Buchstaben bei den in der Kette und im Kern gleichzeitig substituierten Cumarsäuren für eine eindeutige Bezeichnung nicht ausreicht.

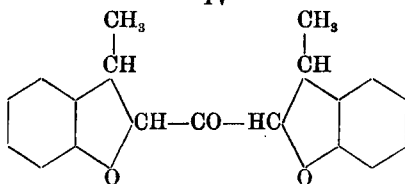
<sup>2)</sup> v. Pechmann und Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 421 (1901). — Peters und Simonis, ebenda **41**, 830 (1908).

Die Verbindungen  $C_{20}H_{16}O_4$  und  $C_{19}H_{18}O_3$  entsprechen ganz den aus 4,6- bzw. 4,7-Dimethylcumarin erhaltenen Ketonen  $C_{22}H_{20}O_4$  und  $C_{21}H_{22}O_3$ . Wir geben ihnen darum die Formel III bzw. IV, mit denen die Entstehung dieser Verbindungen, ihre Beziehung zueinander und ihr Verhalten gut zum Ausdruck gebracht werden kann.

III



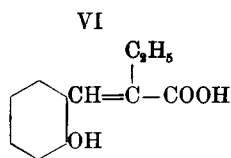
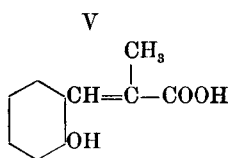
IV



*3-Alkylcumarine* sind bisher bei den vergleichenden Versuchen noch gar nicht berücksichtigt worden. Wir fanden, daß das *3-Methyl-* und das *3-Äthylcumarin*<sup>1)</sup> in ihrem Verhalten gegen wäßrige Alkalien und gegen Alkoholate den im Pyronring nicht alkylierten Cumarinen sehr nahe stehen.<sup>2)</sup> Auch durch vielstündiges Kochen mit starken Laugen werden sie nur zu dem ihnen entsprechenden cumarinsäuren Salz gespalten; die Bildung einer Cumarsäure findet unter diesen Bedingungen nicht statt. Erst beim Erhitzen mit Alkoholaten erhält man die *1<sup>2</sup>-Methyl-* und die *1<sup>2</sup>-Äthyl-2-cumarsäure* (V und VI); die Reaktion verläuft nur viel langsamer wie beim Cumarin und seinen Bz-Homologen.

<sup>1)</sup> Perkin, J. 1875, 590. — Soc. 39, 439 (1881).

<sup>2)</sup> Auch darin gleichen sie diesen Cumarinen, daß sie den Geruch des Waldmeisters tragen. *4-Alkyl-* und *3,4-Dialkylcumarine* sind geruchlos.



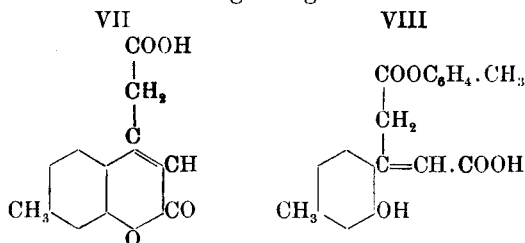
Es ist bemerkenswert, daß die Salzlösungen der *1<sup>2</sup>-Alkyl-2-cumarsäuren* wie die der *2-Cumarsäure* gelbgrüne Fluoreszenz zeigen, während bei den *1<sup>1</sup>-Alkyl-2-cumarsäuren* keine Fluoreszenzerscheinungen auftreten. Auch darin, daß die Rückverwandlung in Cumarine nicht ganz leicht erfolgt, stimmen die *1<sup>2</sup>-Alkyl-2-cumarsäuren* mit der *2-Cumarsäure* überein und treten damit wieder in Gegensatz zu den *1<sup>1</sup>-Alkyl-2-cumarsäuren*.

Der Ersatz von Wasserstoff im Benzolkern der Cumarine durch Methyl beeinflußt ihr Verhalten nicht in nennenswerter Weise, wenn man von geringen Verschiedenheiten in der Geschwindigkeit der Cumarinsäurebildung absieht. Es ist darum doppelt auffällig, daß der Eintritt einer Oxy-, einer Methoxy- oder einer Dimethylamidogruppe in den Benzolkern die Umwandlung der Cumarine in Cumarsäuren, wenigstens auf den bisher gebräuchlichen Wegen, vollständig verhindert.

*4-Methyl-umbelliferon* und sein Methyläther, ebenso *4-Methyl-7-dimethylamidocumarin* werden von Alkoholaten nur zu Cumarinsäuren gespalten, ketonartige Verbindungen, wie sie aus *4-Methylcumarin* und seinen Bz-Homologen entstehen, bilden sich nicht. Wäßrige Alkalien wirken genau so, die Reaktion geht nicht über die Bildung von Cumarinsäuren hinaus. Die Cumarinsäure aus Methyl-dimethylamidocumarin erleidet beim Kochen mit starken Laugen merkwürdig leicht eine völlige Zersetzung, wobei reichliche Mengen *m-Dimethylaminophenol* auftreten.

Auch das von dem *4,7-Dimethylcumarin* sich herleitende *4-Äthylsäure-7-methylcumarin* (VII), das wir durch Kondensation von *m-Kresol* mit Acetondicarbonsäurediäthylester darstellten, zeigt nicht, wie man erwarten könnte, das Verhalten der *4-Methylcumarine*. Mit wäß-

rigen Alkalien entsteht keine Cumarsäure und mit Alkoholaten bilden sich keine Ketone, vielmehr erhält man nur cumarinsäure Salze, die beim Ansäuern bereits wieder in das Cumarin zurückverwandelt werden. Der Äthylester des Äthylsäuremethylcumarins verhält sich nicht anders, wohl aber, auffälligerweise, der m-Kresylester. Sowohl beim Kochen mit Laugen, wie auch mit Alkoholaten wird die zuerst auftretende Cumarinsäure in die entsprechende Cumarsäure (VIII) verwandelt, die sich vor anderen 2-Cumarsäuren dadurch auszeichnet, daß sie überaus leicht das zugehörige Cumarin zurückbildet.

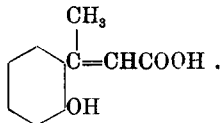


Am Schluß des experimentellen Teils sind einige ergänzende Versuche über die oben erwähnten, aus 4-Methylcumarinen und Alkoholaten entstehenden Ketone beschrieben.

## Experimenteller Teil.

### I. Verbindungen aus 4-Methylcumarin.<sup>1)</sup>

*1<sup>1</sup>-Methyl-2-cumarsäure,*



*4-Methylcumarin* wird etwa 5 Stunden mit 5 Tln. 33 proz. Kalilauge gekocht. Beim Ansäuern der Lösung

<sup>1)</sup> 4-Methylcumarin stellten wir nach den Angaben von Peters und Simonis (Ber. d. d. chem. Ges. 41, 830 [1908]) dar. Die Ausbeuten waren wechselnd, aber niemals so hoch, wie dort angegeben. Den Schmelzpunkt fanden wir in Übereinstimmung mit v. Pechmann und Krafft (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 421 [1901]) bei 82°. (Peters und Simonis geben 90° an.)

fällt ein Gemenge von Methylcumarsäure und unverändertem Cumarin aus. Durch Ausziehen mit kalter verdünnter Sodalösung wird die Cumarsäure abgetrennt und nach abermaliger Fällung mit Salzsäure aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert.

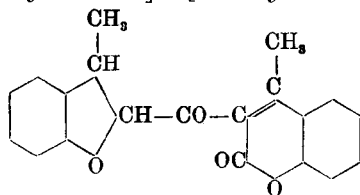
Feine Nadeln, die bei 154° unter Zersetzung schmelzen; in Wasser, Benzol und in Benzin ziemlich schwer löslich, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Soda löst ohne Fluoreszenzerscheinungen, konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die aber bald wieder verschwindet.

0,1127 g gaben 0,2787 CO<sub>2</sub> und 0,0551 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	67,39	67,44
H	5,66	5,47

Wird eine mit konz. Salzsäure versetzte Eisessiglösung der 1<sup>1</sup>-Methylcumarsäure einige Stunden stehen gelassen, dann bildet sich das 4-Methylcumarin zurück. Beim Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt erhält man das bereits von Tiffeneau beschriebene 1<sup>1</sup>-Methyl-2-oxystyrol.<sup>1)</sup>

1-[2-Methylcumaran]-3-[4-methylcumarin]-keton,



In 30 ccm reinem absolutem Alkohol werden 1,8 g Kalium gelöst, 5 g trocknes 4-Methylcumarin hinzugegeben

<sup>1)</sup> Zur Darstellung erhitzt man am besten im Vakuum und destilliert unmittelbar ab. Siedet unter 750 mm Druck bei 204°. Gef. C 79,96, H 7,41. Ber. C 80,55, H 7,52). Auch die von Fries und Fickewirth (Ber. d. d. chem. Ges. 41, 367 [1908], diese Annalen 362, 30 [1908]) beschriebenen Dimethyl-o-oxystyrole werden in besserer Ausbeute wie früher erhalten, wenn man die Zersetzung der Cumar-säuren und die erste Destillation im Vakuum ausführt.

Das 1<sup>1</sup>,4-Dimethyl-2-oxystyrol und das 1<sup>1</sup>,5-Dimethyl-2-oxystyrol

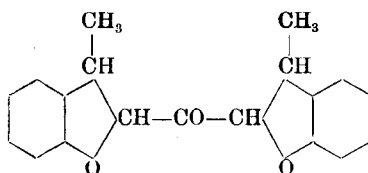
und das Ganze dann 15 Stunden im Ölbad auf 140 bis 150° erhitzt. Aus der klaren gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, die sich als ein Kaliumsalz des oben formulierten Ketons erweisen und mit Salzsäure in dieses übergehen. Aus Eisessig erhält man das Keton in derben Kryställchen, die bei 224° schmelzen. In Benzin ist es fast unlöslich, auch in Alkohol und in Benzol löst es sich ziemlich schwer, leichter in Eisessig und in Aceton und noch leichter in Chloroform. Von wässrig alkoholischen Alkalien wird es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufgenommen, beim Kochen färbt sich die Lösung gelb und es findet Umwandlung in das nachher beschriebene Keton statt.

0,1557 g gaben 0,4265 CO<sub>2</sub> und 0,0728 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	74,97	74,71
H	5,04	5,23

Am Licht färben sich die weißen Krystalle des Ketons sehr bald grünlichgelb; konz. Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf.

*1-[2-Methylcumaran]-keton.*



Dieses Keton erhält man am einfachsten, wenn man die vorher beschriebene Verbindung kurze Zeit mit ver-

sind jetzt auch von C. Guillaumin beschrieben worden (Bull. Soc. chim. [4] 7, 374 [1910]). Guillaumin hat das von uns dargestellte, prachtvoll krystallisierende Ätherprodukt des dimolekularen 1<sup>1</sup>-4-Dimethyl-2-oxystyrols nicht erhalten können, ebensowenig die Benzoylverbindung des 1<sup>1</sup>,5-Dimethyl-2-oxystyrols. Ich habe unsere Versuche nochmals nachgearbeitet, habe unseren früheren Angaben aber nichts hinzuzufügen. Nach Guillaumin sollen wir zwei feste Polymere des 1<sup>1</sup>,5-Dimethyl-2-oxystyrols beschrieben haben; in unseren Arbeiten ist davon aber nirgends die Rede. K. Fries.



dünnter Alkalilauge kocht. Es entsteht eine intensiv gelb gefärbte Lösung, aus der mit Salzsäure die gewünschte Verbindung ausfällt.

Unmittelbar aus dem 4-Methylcumarin erhält man das Keton, wenn die in der vorher beschriebenen Weise, durch Erhitzen des Cumarins mit Kaliumäthylat, erhaltene alkoholische Lösung mit ungefähr der 10 fachen Wassermenge verdünnt wird unter gleichzeitigem Zusatz von soviel Natronlauge, daß die Lösung klar bleibt. Man kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde in einer flachen Schale und leitet dann Kohlensäure in die Flüssigkeit bis zur Sättigung. Der sich amorph ausscheidende Niederschlag wird bei längerem Stehen krystallinisch. Er besteht aus einem Gemenge von unverändertem Methylcumarin mit dem Methylcumaranketon. Durch mehrmaliges Ausziehen mit kalter verdünnter Natronlauge lassen sich die beiden Stoffe trennen, das Keton löst sich in der Lauge leicht auf, das krystallinisch gewordene Cumarin dagegen nur sehr schwer.

Nachdem man das Keton aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt hat, reinigt man es durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Es krystallisiert entweder in derben kleinen Nadelchen oder in prismatischen Krystallen, wie seine früher beschriebenen Homologen. Beide Formen schmelzen zwischen 183—185°. Die glasartig erstarrende Schmelze wird bereits bei ungefähr 95° flüssig, geht bei etwa 145° aber wieder in eine feste Form über, und diese schmilzt dann bei weiterem Erhitzen wie die ursprüngliche Substanz gegen 184°.

Ähnliche Erscheinungen beim Schmelzen zeigt das Keton aus 4,7-Dimethylcumarin; das aus 4,6-Dimethylcumarin hingegen verhält sich normal.

Das Methylcumaranketon ist in Benzin schwer löslich, leicht dagegen in Aceton und in Chloroform. Zum Umkrystallisieren eignen sich Alkohol, Eisessig und Benzol.

0,1452 g gaben 0,4127 CO<sub>2</sub> und 0,0789 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	77,52	77,55
H	6,16	6,08

Das Keton wird von konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe gelöst. Wäßrige Alkalien nehmen es in fein gepulvertem Zustand bereits in der Kälte mit gelber Farbe auf.

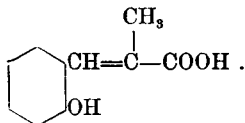
Sein *Oxim*, in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von wäßriger Soda dargestellt, krystallisiert aus Benzol in kleinen Nadelchen, die bei 213° schmelzen.

## II. Verbindungen aus 3-Alkylcumarinen.

Kocht man 3-Methyl- oder 3-Äthylcumarin<sup>1)</sup> etwa 5 Stunden mit 33 prozentiger Kalilauge und leitet dann in die mit Wasser verdünnte Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung, so scheidet sich das angewandte Cumarin fast vollständig wieder aus. Es ist also nur Cumarsäure entstanden, eine Cumarsäure ließ sich nicht nachweisen.

Beim Erhitzen mit Äthylatlösungen hingegen findet auch die Bildung von Cumarsäure statt, die Umwandlung verläuft aber viel langsamer wie bei den im Pyronring nicht alkylierten Cumarinen.

### 1<sup>2</sup>-Methyl-2-cumarsäure,



In eine Alkoholatlösung, aus 1,8 g Natrium und 30 ccm absolutem Alkohol bereitet, trägt man 5 g 3-Methylcumarin ein und kocht 5 Stunden am Rückflußkühler. Dann gießt man in Wasser, vertreibt den größten Teil des Alkohols und leitet Kohlensäure ein bis zur Sättigung. Es scheidet sich unverändertes Methylcumarin (etwa 4 g)

<sup>1)</sup> Perkin, J. 1875, 590; Soc. 39, 439 (1881).

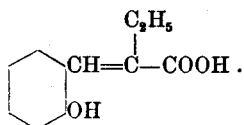
aus. Aus der abfiltrierten Lösung fällt Salzsäure die Methylcumarsäure; durch Ausäthern der Flüssigkeit läßt sich noch ein kleiner Teil der Säure gewinnen. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Benzol. Nadelchen, die bei  $138^{\circ}$  unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen. In Alkohol, Äther, Chloroform und in Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzol, schwer in Benzin.

0,1362 g gaben 0,3845  $\text{CO}_2$  und 0,0792  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gef.
C	67,39	67,14
H	5,66	5,67

*1<sup>2</sup>-Methyl-2-cumarsäure* wird von konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen. Ihre alkalischen Lösungen fluorescieren. Wird die Eisessiglösung der Säure mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure gemischt 24 Stunden stehen gelassen, dann erhält man die Säure größtenteils unverändert zurück; ersetzt man aber die Salzsäure durch eine bei  $0^{\circ}$  gesättigte Lösung von Bromwasserstoff, dann ist die Rückverwandlung in das *3-Methylcumarin* fast vollständig.

*1<sup>2</sup>-Äthyl-2-cumarsäure*,



Die Darstellung der Säure aus dem *Äthylcumarin* erfolgt in der gleichen Weise wie die der Methylverbindung, nur kocht man länger, da die Umwandlung hier noch langsamer vor sich geht wie dort.

Zur Reinigung krystallisiert man die Säure entweder aus Wasser oder aus Benzol um. Feine Nadelchen, die bei  $181^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0,0996 g gaben 0,2495  $\text{CO}_2$  und 0,0588  $\text{H}_2\text{O}$ .

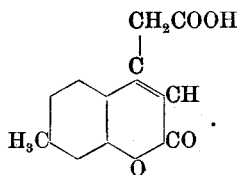
	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$	Gef.
C	68,72	68,32
H	6,29	6,60

Die Löslichkeitsverhältnisse und die Farbreaktionen der Äthylcumarsäure sind ähnlich denen der Methylsäure.

### III. 4-Äthylsäure-7-methylcumarin und Derivate.

Das Äthylsäuremethylcumarin entsteht neben seinem Äthylester und seinem *m*-Kresylester bei der Kondensation von *m*-Kresol mit Acetondicarbonsäurediäthylester.

#### 4-Äthylsäure-7-methylcumarin,



Zu einer Lösung von 11,6 g *m*-Kresol in 10 g Acetondicarbonsäureäthylester läßt man unter Eiskühlung und unter fortwährendem Schütteln 60 ccm konz. Schwefelsäure tropfen. Nach Zugabe von etwa 15 ccm der Schwefelsäure wird die Mischung zähflüssig, bei fortgesetztem Säurezusatz aber wieder leichtflüssiger.

Die Lösung bleibt zwei Tage stehen und wird dann in Eiswasser gegossen. Dabei scheidet sich das Kondensationsprodukt amorph aus, es wird aber bald krystallinisch und läßt sich dann leicht absaugen. Die Ausbeute schwankt zwischen 7,5—10 g.

Aus dem Rohprodukt, das, wie schon erwähnt, aus drei Verbindungen besteht, kann man das Äthylsäuremethylcumarin mit wäßriger Sodalösung ausziehen, mit Salzsäure wird es dann wieder in Freiheit gesetzt. In Benzol, Benzin und in Äther ist es schwer löslich, leicht in Alkohol und in Eisessig.

Auch von siedendem Wasser wird es nicht unbeträchtlich aufgenommen. Zum Umkrystallisieren eignen sich Eisessig und Aceton, hierbei scheinen aber bereits geringfügige Zersetzungen einzutreten, der Schmelzpunkt fällt. Rein erhält man die Säure, wenn man sie mehrmals in warmem verdünnten Alkali löst und mit Salz-

säure wieder ausfällt. Sie schmilzt dann bei  $190^{\circ}$  unter Zersetzung, und zwar spaltet sie Kohlendioxyd ab und hinterläßt das *4,7-Dimethylcumarin* vom Schmelzpt.  $132^{\circ}$ .

0,1569 g gaben 0,3799  $\text{CO}_2$  und 0,0693  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gef.
<b>C</b>	66,03	66,04
<b>H</b>	4,62	4,94

Weder durch stundenlanges Kochen mit starken wäßrigen Alkalien noch durch Erhitzen mit Alkoholaten ließ sich die leicht entstehende Cumarinsäure in eine Cumarsäure verwandeln. Mit Salzsäure wurde stets das unveränderte Cumarin zurückerhalten.

Das Cumarin löst sich in konz. Schwefelsäure farblos.

*Äthylester.* Der nach dem Ausziehen des rohen Kondensationsproduktes mit Sodalösung verbleibende Rückstand wird getrocknet und mit Benzin ausgekocht. *4-Äthylsäureester-7-methylcumarin* geht hierbei in Lösung. Nach dem Abdestillieren des Benzins krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so den Ester in Form langer Nadeln, die bei  $132^{\circ}$  schmelzen.

Aus der oben beschriebenen Säure läßt sich durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung die gleiche Verbindung unmittelbar rein erhalten.

Der Ester löst sich in Chloroform und in Äther leicht auf, schwerer in Aceton und in Eisessig, noch weniger in Alkohol und in Benzol, schwer in Benzin.

0,1337 g gaben 0,3327  $\text{CO}_2$  und 0,0707  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gef.
<b>C</b>	68,26	67,87
<b>H</b>	5,73	5,91

Durch wäßrige Alkalien wird der Ester leicht verseift. Alkoholate spalten wohl leicht zur Cumarinsäure, die Bildung einer Cumarsäure läßt sich dagegen auch bei stundenlangem Kochen nicht nachweisen. Merkwürdig ist die Gelbfärbung, die bei der Berührung mit Alkalien im ersten Augenblick auftritt, dann aber sofort wieder verschwindet.

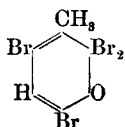
**Kresylester.** Dieser Ester hinterbleibt als in Benzin nicht löslicher Rückstand bei der Gewinnung des eben beschriebenen Äthylesters aus dem rohen Kondensationsprodukt. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Alkohol erhält man die Kresylverbindung rein; im ersten Falle entstehen derbe rhombische Krystalle mit starkem Oberflächenglanz, während aus Alkohol Nadeln krystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei  $214^{\circ}$ . In Aceton ist der Kresylester ziemlich leicht löslich, weniger in Eisessig, Benzol und in Alkohol; in Benzin löst er sich schwer.

0,1533 g gaben 0,4155  $\text{CO}_2$  und 0,0719  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef
C	74,00	73,92
H	5,23	5,25

Erhitzt man den Ester kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge, so löst er sich, offenbar unter Bildung eines cumarinsäuren Salzes; aber schon beim Erkalten der Lösung scheidet er sich größtenteils unverändert wieder aus. Durch mehrstündiges Kochen mit 20 prozentiger Kalilauge wird ein Teil des Esters verseift, gleichzeitig scheint aber auch die weiter unten beschriebene Cumarinsäure zu entstehen. Aus der gelb gefärbten alkalischen Lösung wird beim Ansäuern mit Salzsäure ein weißer Körper gefällt, der anfänglich vollkommen sodalöslich ist; man saugt ihn ab.

Aus der Mutterlauge fällt überschüssiges Brom ein Ketobromid des m-Kresols, das bereits von Foster<sup>1)</sup> auf andere Weise erhaltene *1-Methyl-3-ketotetrbrom-2,3-dihydrobenzol*



vom Schmelzp.  $143^{\circ}$ .

0,1399 g gaben 0,2474  $\text{AgBr}$ .

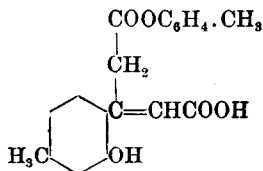
	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}$	Gef.
Br	75,45	75,25

<sup>1)</sup> Dissertation Marburg 1898.

Das weiße sodalösliche Reaktionsprodukt ist ein Gemenge zweier Körper, von denen der eine schon beim Trocknen allmählich sodaunlöslich wird, rasch, wenn man die Eisessiglösung des Gemisches mit konz. Salzsäure versetzt.

Der nach dieser Behandlung sodalöslich gebliebene Teil erweist sich als das *Äthylsäuremethylecumarin*, während der nun nicht mehr lösliche Anteil als zurückgebildeter Kresylester erkannt wird. Offenbar ist er aus der zugehörigen Cumarsäure (siehe unten) unter dem Einfluß der Salzsäure entstanden. Die Isolierung der Cumarsäure aus dem Gemisch gelang nicht.

1<sup>1</sup>-[Äthylsäure-m-kresylester]-4-methyl-2-cumarsäure,



Zu einer Kaliumäthylatlösung, aus 1,75 g Kalium und 15 ccm wasserfreiem Alkohol bereitet, gibt man 2,5 g des oben beschriebenen Kresylestercumarins und erhitzt im Ölbad etwa 15 Stunden auf 130—140° (Thermometer im Ölbad). Die so erhaltene gelbrote Lösung erstarrt beim längeren Stehen zu einem Krystallbrei, den man absaugt. In den Krystallen liegt das Kalisalz der oben formulierten Cumarsäure vor. Das Salz ist stark hygroskopisch. Zur Gewinnung der freien Säure löst man in Wasser, kühlt auf etwa 5° ab und säuert mit Salzsäure vorsichtig an. Der sich ausscheidende flockige Niederschlag wird scharf abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Kalisalzes läßt sich nach dem Verdünnen mit Wasser, Vertreiben des Alkohols und Einleiten von Kohlensäure unverändert gebliebenes Cumarin ausfällen. Säuert man die davon abfiltrierte Lösung vorsichtig an und äthert aus, so ge-

winnt man noch eine kleine Menge der Äthylsäurekresylester-methylcumarsäure.

Diese Säure ist auffällig unbeständig. Versucht man sie aus organischen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, so tritt schon bei schwachem Erwärmen Wasserabspaltung ein und das Lacton wird zurückgebildet. Rasch und vollständig erfolgt diese Umwandlung bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Eisessiglösung der Säure mit konz. Salzsäure versetzt. Zur Reinigung wird die Säure in Soda gelöst, die Lösung filtriert und unter starker Kühlung dann durch die eben notwendige Menge Salzsäure wieder die Fällung bewirkt.

Bei vorsichtigem Erhitzen beginnt die Verbindung bei  $95^{\circ}$  zu sintern, etwas über  $100^{\circ}$  schmilzt sie unter Wasserabspaltung. Erhitzt man weiter, so erstarrt der Schmelzfluß wieder bei etwa  $120^{\circ}$ , um dann erst wieder bei  $214^{\circ}$ , dem Schmelzpunkt des zugehörigen Cumarins, sich zu verflüssigen.

0,1619 g gaben 0,4173  $\text{CO}_2$  und 0,0742  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gef.
C	69,91	70,30
H	5,56	5,13

Die Säure löst sich in Eisessig, Chloroform und Aceton leicht auf, schwerer in Alkohol, schwer in Benzin. Konz. Schwefelsäure löst ohne Färbung.

#### IV. Einwirkung

##### von Alkalien auf 4-Methyl-amido- bzw. -oxycumarine.

Die Prüfung erstreckte sich auf das 7-Dimethyl-amino-4-methylcumarin, das wir nach den Angaben von v. Pechmann darstellten, auf das 4-Methylumbelliferon und seinen Methyläther, den man am bequemsten mit Dimethylsulfat erhält.

##### 1. 7-Dimethylamino-4-methylcumarin.

Dieses Cumarin wurde mit einer 10 prozentigen Natriumäthylatlösung 6 Stunden gekocht. Beim Erkalten



schied sich ein Natriumsalz aus, dessen wäßrige Lösung bereits beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder das unveränderte Cumarin ausfallen ließ. Es lag also das Salz der *Dimethylaminomethylcumarinsäure* vor. Auch in der alkoholischen Mutterlauge ließ sich nur die Cumarinsäure erkennen und keine Spur der Cumarsäure oder einer ketonartigen Verbindung.

Der Ersatz des Natriumäthylats durch Kaliumäthylat ändert hieran nichts.

Durch Erhitzen mit starken wäßrigen Alkalien ließ sich aus dem Cumarin auch nur das Salz der zugehörigen Cumarinsäure erhalten. Kocht man etwa 6 Stunden mit 6 Vol.-Teilen 40 prozentiger Kalilauge, so wird die Verbindung, im Gegensatz zu den entsprechenden nicht-amidierten Cumarinen, vollständig zersetzt. Aus der dunkelbraunen Lösung scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Kohlendioxyd in reichlicher Menge *m-Dimethylaminophenol* aus. Man befreit es von den anhaftenden harzigen Produkten durch mehrmaliges Lösen in Alkalien und Fällen mit verdünnter Essigsäure. Aus Benzin krystallisiert es in Nadelchen die bei 87° schmelzen (Gef. C 69,86, H 8,34. Ber. C 70,01, H 8,08).

## 2. 4-Methylumbelliferon.

Nach 15 stündigem Kochen dieses Cumarins mit 10 prozentiger Natrium- oder Kaliumäthylatlösung, Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und Sättigen mit Kohlendioxyd wird die Hauptmenge des Umbelliferons zurückerhalten. Nur ein kleiner Teil ist zersetzt, es haben sich harzige Produkte gebildet. Die Entstehung ketonartiger Verbindungen wurde ebensowenig beobachtet wie die der Oxymethylcumarsäure.

Auch beim Erhitzen mit 33 prozentiger Kalilauge ließ sich nur die Bildung von cumarinsaurem Salz feststellen, das mit Kohlensäure bereits wieder das Methylumbelliferon abschied.

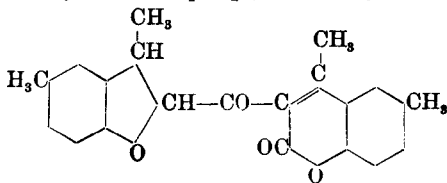
## 3. 4-Methylumbelliferon-methyläther.

Der Methyläther verhält sich gegen Äthylat und gegen wässrige Laugen wie das Phenol selbst. Es entsteht methoxy-methylcumarinsaures Salz, und dieses erleidet bei fortgesetztem Kochen mit den oben genannten Agenzien ganz langsam eine weitergehende Zersetzung. Aus den alkoholischen Laugen, die nach der Fällung des Cumarins mit Kohlensäure verbleiben, kann man einen gelben, gut krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkt  $149^{\circ}$  abscheiden, der mit Salzsäure ein tiefrotes Salz gibt. Seine Konstitution ließ sich noch nicht ermitteln.

V. Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$  (aus 4,6-Dimethylcumarin) und Umwandlungsprodukte.

Die im folgenden beschriebenen Versuche sind als Fortsetzung der Untersuchung über die aus 4-Methylcumarin mit Äthylat entstehenden Ketone<sup>1)</sup> zu betrachten. Sie haben nichts ergeben, was gegen die früher angenommenen Konstitutionsformeln spricht.

Verbindung  $C_{22}H_{20}O_4$ ,  
(1-[2,4-Dimethylcumarin]-3-[4,6-dimethylcumarin]-keton).



Die isomere Verbindung aus 4,7-Dimethylcumarin ist bei der Einwirkung von Natriumäthylat als Zwischenprodukt zu dem Keton  $C_{21}H_{22}O_3$  erhalten worden. Bei der Umwandlung des 4,6-Dimethylcumarins in das isomere Keton  $C_{21}H_{22}O_3$  mittelst Natriumäthylat wollte die Abscheidung des Zwischenproduktes nicht gelingen. Wie wir jetzt fanden, erhält man die Verbindung leicht, wenn man Kaliumäthylat zur Kondensation verwendet.

<sup>1)</sup> Vgl. die Einleitung und die 1. Abhandlung S. 15.

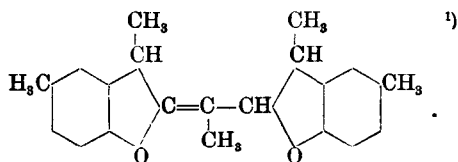
In eine Lösung von 2 g Kalium in 30 cem absolutem Alkohol trägt man 5 g 4,6-Dimethylcumarin ein und erhitzt 24 Stunden in einem auf ungefähr 160° erhitztem Ölbad. Beim Erkalten scheidet sich aus der gelbroten Lösung das Kaliumsalz der dem oben formulierten Lacton entsprechenden Säure in derben Krystallen ab. Beim Verreiben mit verdünnter Salzsäure entsteht bereits das Lacton, das man durch Umkrystallisieren aus Eisessig reinigt. Man erhält weiße kleine Nadelchen, die zwischen 275 und 280° schmelzen; bei längerem Stehen färben sie sich gelb. Ausbeute 1 g.

0,1384 g gaben 0,3824 CO<sub>2</sub> und 0,0715 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Gef.
C	75,83	75,36
H	5,79	5,78

Die Verbindung löst sich in Alkohol, Benzin und in Äther schwer, etwas leichter in Eisessig und noch besser in Benzol. Von kaltem alkoholisch-wässrigem Alkali wird sie farblos und ohne Veränderung aufgenommen. Beim längeren Kochen färbt sich aber die Lösung intensiv gelb, und mit Säuren fällt jetzt das früher beschriebene Keton C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 199° schmilzt. Konz. Schwefelsäure löst die Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> mit rötlichgelber Farbe. Beim Erhitzen destilliert sie ohne Zersetzung.

Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>,



Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf das vorher erwähnte Keton

<sup>1)</sup> Die hier gegebene Formel ist wegen der Resultate, die wir bei der Einwirkung von Brom auf die Verbindung erhielten, der zweiten noch in Betracht kommenden (siehe 1. Abb.) vorzuziehen.

$C_{21}H_{22}O_3$ . Ein isomerer Körper, der von dem *4,7-Dimethylcumarin* ausgehend auf dem gleichen Wege gewonnen wird, ist in der ersten Abhandlung beschrieben.

Das fein gepulverte Keton  $C_{21}H_{22}O_3$  aus *4,6-Dimethylcumarin* wird in eine ätherische Lösung von Magnesiumjodmethyl eingetragen, solange als die zuerst stets auftretende Gelbfärbung noch rasch verschwindet.

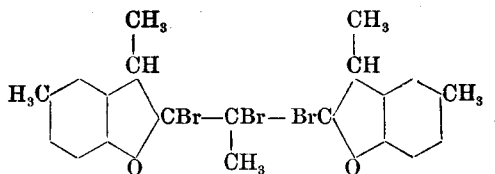
Man läßt dann 2 Stunden stehen, versetzt mit Eis und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Die ätherische Lösung hebt man ab und verdunstet den Äther. Der Rückstand wird zur Trennung von unverändertem Keton in Alkohol gelöst, die Lösung mit verdünnter Lauge versetzt und dann stark mit Wasser verdünnt. Das Keton bleibt hierbei gelöst, während das Reaktionsprodukt gefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es glänzende derbe Krystalle, die bei  $164^{\circ}$  schmelzen.

Die Verbindung ist in Chloroform spielend leicht löslich, auch in Äther, Benzol und Aceton löst sie sich leicht, schwerer in Alkohol, Eisessig und in Benzin. Konz. Schwefelsäure nimmt den Körper mit dunkelroter Farbe auf, wäßrige Alkalien lösen ihn nicht. In wäßrig-alkoholischen Laugen ist aber die Löslichkeit größer wie in verdünntem Alkohol.

0,1434 g gaben 0,4324  $CO_2$  und 0,0966  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{22}H_{23}O_2$	Gef.
C	82,45	82,24
H	7,55	7,54

Verbindung  $C_{22}H_{23}Br_3O_2$ ,



Die Einwirkung von Brom auf die vorher beschriebene Verbindung bleibt nicht bei einer Addition des

Halogens stehen, es findet gleichzeitig noch Substitution statt. Daß hierbei eine Tribromverbindung auftritt, läßt sich mit der der Verbindung  $C_{22}H_{24}O_2$  oben gegebenen Formel leicht verstehen. Die zweite der für diese Verbindung in Betracht kommenden Formeln (vgl. die isomere Verb. 1. Abh.) würde die Bildung eines Di- oder Tetrabromabkömmlings erwarten lassen.

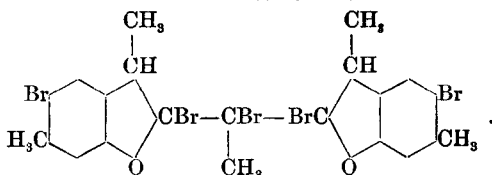
1 g der Verbindung  $C_{22}H_{24}O_2$  wird in möglichst wenig Eisessig warm gelöst, rasch abgekühlt und, ehe die Krystallisation beginnt, mit 3 g Brom versetzt. Schon nach kurzem Stehen scheiden sich aus der Lösung schöne derbe Krystalle aus, die sich als die fast reine Tribromverbindung erweisen. Man krystallisiert aus Benzin oder aus Eisessig um. Der Schmelzpunkt liegt bei  $200^\circ$ , bei  $195^\circ$  tritt bereits schwaches Sintern ein.

0,1480 g gaben 0,1469 AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{23}Br_3O_2$	Gef.
Br	42,91	42,24

Der Körper ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig und in Benzin, leicht in Benzol. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er keine Färbung. Alkalien lösen ihn nicht.

Verbindung  $C_{22}H_{21}Br_5O_2$ ,



Zum Vergleich mit dem vorigen Bromierungsprodukt haben wir auch die isomere in der ersten Abhandlung beschriebene Verbindung  $C_{22}H_{24}O_2$  (ausgehend vom 4,7-Dimethylcumarin gewonnen) der Bromierung unterworfen. Es entsteht hierbei eine Pentabromverbindung. Daß zwei Halogenatome mehr eintreten, hängt offenbar damit zusammen, daß die zum Sauerstoff paraständigen Wasser-

stoffatome der Verbindung  $C_{22}H_{24}O_2$  hier unbesetzt sind und darum durch Brom substituiert werden.

In eine wiedererkaltete Eisessiglösung der Verbindung  $C_{22}H_{24}O_2$  läßt man unter Kühlung Brom in großem Überschuß zutropfen. Nach 24 stündigem Stehen saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert zur Reinigung aus Benzol um. Glänzende Täfelchen vom Schmelzp.  $225^\circ$ . Leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und in Äther, viel schwerer in Eisessig und in Benzin; in Alkohol sehr schwer löslich.

I. 0,1615 g gaben 0,2190  $CO_2$  und 0,0425  $H_2O$

II. 0,1426 g „ 0,1861 AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{21}Br_3O_2$	Gef.
C	36,82	36,98
H	2,95	2,94
Br	55,76	55,54

Das Bromierungsprodukt gibt mit konz. Schwefelsäure, im Gegensatz zum Ausgangskörper, keine Farbreaktion. In wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Laugen ist es unlöslich.

## Beiträge zur Kenntnis des Kaffees;

von K. Gorter.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Kaffee am Departement für Landwirtschaft, Buitenzorg (Java).]

[Vierte Abhandlung.]

(Eingelaufen am 12. Dezember 1910.)

In meinen früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> habe ich das chlorogensaure Kalicoffein, das in größerer Menge sowohl aus Liberiakaffee wie aus dem arabischen Kaffee

<sup>1)</sup> Diese Annalen 358, 327 (1909); 359, 217 (1908).

isoliert werden konnte, beschrieben und die Resultate der eingehenden Untersuchung der Chlorogensäure mitgeteilt.

Bei dem weiteren Studium dieser interessanten Säure ist es mir jetzt gelungen, ihre Struktur einwandfrei zu beweisen, wie unten näher dargelegt ist.

Es seien zunächst einige Ergänzungen zu den Eigenschaften dieser Säure vorangeschickt.

Der Schmelzpunkt der ganz reinen, aus dem Kalksalz regenerierten Chlorogensäure wurde bei 208° (unkorr.) gefunden, somit etwas höher als früher für die nicht in dieser Weise gereinigte Substanz.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, welche sich durch Zusatz einer Spur Eisenchlorid in rotviolett verwandelt.

Ganz charakteristisch für die Chlorogensäure ist nach meiner Erfahrung folgende Reaktion, welche ich deshalb für eine Umschau nach der Verbreitung dieser Säure<sup>1)</sup> in der Natur gebraucht habe. Aus einigen Pflanzen, worin sie mittelst meiner Reaktion angezeigt war, habe ich sie auch in reiner Form isoliert und ihre Identität mit der Chlorogensäure endgültig festgestellt. So konnte ich sie im krystallisierten Zustande aus Kaffeeblättern, aus den Samen von *Kopsia flavida*, von *Helianthus annuus*<sup>2)</sup> und von *Strychnos Nux vomica*<sup>3)</sup> gewinnen.

Diese Reaktion beruht auf dem Verhalten der Chlorogensäure gegen Säuren. Wie bereits früher angegeben, wird diese Säure durch verdünnte organische Säuren größtenteils unter Kohlensäureentwicklung zerlegt. Dasselbe Verhalten zeigt sie gegen Oxalsäure, während sie gegen schwächere Säuren, wie Essigsäure und Weinsäure, beständig ist. Das bei dieser Zersetzung nebenbei entstehende Spaltungsprodukt habe ich damals nicht in analysierbarer Form fassen können. Ich habe seitdem gefunden, daß es sich ganz charakteristisch gegen

---

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 247, 184 (1909).

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 247, 436 (1909).

<sup>3)</sup> Arch. d. Pharm. 247, 197 (1909).

Eisenchlorid verhält, so daß es möglich ist, darauf eine einfache Reaktion zur Erkennung der Chlorogensäure zu gründen.

Kocht man nämlich die Chlorogensäure während einer Stunde mit verdünnter (1:4) Salzsäure, schüttelt sodann mit Äther aus, wäscht diesen hintereinander mit verdünnter Bicarbonatlösung und mit Wasser, so färbt sich diese ätherische Lösung beim Schütteln mit verdünnter Eisenchloridlösung (etwa 4 ccm Wasser mit einem Tropfen einer 5 prozentigen Eisenchloridlösung) blaßgelb, während die wäßrige Schicht nach kurzer Zeit eine kräftig violette Farbe annimmt. Diese Farbe ist nicht sehr beständig und verblaßt allmählich. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie noch den Nachweis von 2 mg Chlorogensäure gestattet. Überhaupt ist es für das Gelingen der Reaktion unbedingt erforderlich, daß die ätherische Lösung nicht zu konzentriert sei.

Noch sei bemerkt, daß die Chlorogensäure beim Kochen mit konz. Salzsäure einen blauvioletten Farbstoff absetzt. Die Reaktionsflüssigkeit, in obiger Weise behandelt, gibt die Reaktion mit Eisenchlorid nicht mehr. Anscheinend findet unter diesen Umständen, wahrscheinlich unter Kondensation, eine tiefergehende Umsetzung statt.

Obwohl sich die Chlorogensäure beim Kochen mit Alkalien hauptsächlich in China- und Kaffeesäure zersetzt, so tritt nebenbei auch die Säurespaltung zu einem kleinen Betrag ein.

Kocht man nämlich die Chlorogensäure mit verdünnter Kalilauge, säuert sodann mit Phosphorsäure an und kocht von neuem, so läßt sich aus dieser Reaktionsflüssigkeit mit Äther die sich mit Eisenchlorid violett färbende Substanz ausschütteln. Es ist dabei auffällig, daß die Reaktion nicht gelingt, wenn das nachherige Kochen mit Phosphorsäure unterlassen und nur in der Kälte damit angesäuert wird. Dies weist wohl auf Isomerisierbarkeit des Spaltungsproduktes durch Kalilauge hin.

Die Chlorogensäure ist, wie damals bereits betont,



eine ziemlich starke, zweibasische Säure, wie aus der Dissoziationskonstante hervorgeht, welche nach der Methode von Salm<sup>1)</sup> mit Methylviolett als Indicator bestimmt wurde. Ich fand:  $k = 2,2 \cdot 10^{-3}$  ( $t = 27^{\circ}$ ).

Die Säure ist somit beträchtlich stärker wie die Essigsäure. Dementsprechend läßt sich das chlorogensaure Kalicoffein aus der freien Chlorogensäure darstellen, indem man zu einer heißen alkoholischen Lösung von Chlorogensäure essigsaures Kalium (2 Mol.) und Coffein (2 Mol.), beide gleichfalls in Alkohol gelöst, hinzufügt. Beim Erkalten krystallisiert dann das chlorogensaure Kalicoffein in prismatischen Nadelchen oder in Blättchen aus.

Bereits in einer vorigen Abhandlung<sup>2)</sup> habe ich darauf hingewiesen, daß das Coffein sich aus einer Lösung des chlorogensauren Kalicoffeins viel schwerer mit Chloroform ausschütteln läßt, wie aus einer rein wäßrigen Lösung. Dieses Verhalten weist auf eine chemische Bindung zwischen chlorogensaurem Kalium und Coffein hin; es liegt deshalb auf der Hand, das chlorogensaure Kalicoffein als eine salzartige Verbindung aufzufassen, die in der wäßrigen Lösung zu einem gewissen Betrag, je nach der Verdünnung, in ihre Komponenten gespalten ist. Wird nun die Lösung mit Chloroform geschüttelt, so wird das freie Coffein teilweise ausgeschüttelt; die Konzentration des freien Coffeins in der wäßrigen Lösung nimmt ab und infolgedessen tritt eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf Kosten des nicht hydrolysierten Anteils des chlorogensauren Kalicoffeins in der Lösung ein. So gelingt es erst durch vielfach wiederholtes Ausschütteln mit neuen Mengen Chloroform das gesamte Coffein zu entfernen. Derselbe Vorgang spielt sich bei der Extraktion von feuchtem Kaffee mit Chloroform ab.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 471 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 385, 339 (1908).

Lendrich und Nottbohm<sup>1)</sup>, die ein von mir angegebenes Verfahren<sup>2)</sup> zur quantitativen Bestimmung des Coffeins in rohem Kaffee weiter ausgearbeitet und vervollkommen haben, meinen durch ihre Versuche „gezeigt zu haben, daß für die Aufnahmefähigkeit des im trocknen bzw. feuchten Kaffee enthaltenen Coffeins gegenüber organischen Lösungsmitteln die Annahme der Bindung desselben an chlorogensaures Kali nicht unbedingt erforderlich erscheint“. Die Versuche, welche das beweisen sollen, sind folgende:

„Um zu entscheiden, ob dieses Verhalten des Coffeins im Kaffee notwendig durch seine Bindung an chlorogensaures Kalium zu erklären ist, oder ob reines Coffein an sich schon ein ähnliches Verhalten gegen organische Lösungsmittel zeigt, stellten wir folgende Versuche an: Je 20 g eines nach unserem Verfahren von Coffein befreiten rohen Santos und eines gerösteten abessinischen Mokka wurden nach Entfernung des Extraktionsmittels mit 20 ccm einer Coffeinelösung von 0,238 bzw. 0,552 g Coffein durchtränkt, unter gutem Durchmischen zunächst auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und dann weitere 3 Stunden im Wassertrockenschranke getrocknet. Nach dem Einfüllen des trocknen Kaffees in die Extraktionshülsen wurden diese nochmals getrocknet und hierauf mit wasserfreiem Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff viermal je 3 Stunden extrahiert. Während der Extraktion und des Wechsels der Vorlagen wurde der Zutritt von Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen. Nach Beendigung der zwölfstündigen Extraktion wurde der Inhalt der Hülsen vom Lösungsmittel befreit, mit je 10 ccm Wasser durchfeuchtet und nach zwei- bzw. einstündiger Weichdauer wiederum 3 Stunden extrahiert.“

Das Ergebnis dieser Versuche war, daß mit allen drei Lösungsmitteln durch zwölfstündige Extraktion nur Spuren von Coffein erhalten wurden; erst nach dem

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 17, 241.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 358, 339 (1908).

Durchfeuchten des Kaffees wurde das zugesetzte Coffein quantitativ wiedergewonnen. Somit verhält sich, wie es nicht anders erwartet werden konnte, dieser präparierte Kaffee vollkommen wie der natürliche Kaffee. Die Verfasser scheinen dabei übersehen zu haben, daß bei der Extraktion des feuchten Kaffees mit Chloroform das chlorogensaure Kali im Kaffee verbleibt. Wenn man also später wieder Coffein hinzusetzt, so verbindet sich dieses wieder mit dem chlorogensauren Kalium zu chlorogensaurem Kalicoffein und ist somit der Zustand, wie er zuvor war, wieder hergestellt. Die Versuche der Verfasser beweisen somit nichts und widerlegen nicht das Vorhandensein der von mir beobachteten Bindung des Coffeins an chlorogensaures Kalium.

Wie früher bereits dargelegt wurde, konnten etwa  $\frac{2}{3}$  des Coffeins aus Liberiakaffee in Form des krystallisierten chlorogensauren Kalicoffeins isoliert werden; es war demnach, da die Mutterlaugen noch mit dieser Substanz gesättigt sind, wahrscheinlich, daß alles Coffein sich in dieser Verbindung im Kaffee vorfand. Diese Annahme wurde durch eine quantitative Bestimmung der Chlorogensäure bestätigt.

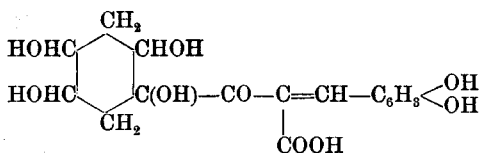
Dazu erschöpfte ich 20 g gemahlene Kaffee mit 80 prozentigem Alkohol und fällte die alkoholische Lösung nahezu quantitativ mit Bleiacetat aus. Der Niederschlag wurde zweimal mit warmem Alkohol angerührt und an der Pumpe abgesaugt. Das in dieser Weise erhaltene gelbe Präzipitat wog 2 g und enthielt vakuumtrocken 52,3 Proz. Bleioxyd. Der in derselben Weise aus einer alkoholischen Lösung von Chlorogensäure erhaltene Niederschlag hatte 52,1 Proz. Bleioxyd. Wir dürfen hiernach annehmen, daß der in obiger Weise aus Kaffee erhaltene Niederschlag fast reines basisch chlorogensaures Blei ist, zumal er, in Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, ein Filtrat gibt, das zum dünnen Sirup eingedampft und mit Chlorogensäure geimpft, zu einem Krystallbrei dieser Verbindung er-

startt. Aus obigen Daten berechnet sich für den untersuchten Liberiakaffee mit 1,8 Proz. Coffein ein Gehalt von etwa 4,5 Proz. an Chlorogensäure. Da für 1,8 Proz. Coffein zur Bildung von chlorogensaurem Kalicoffein nur 3,4 Proz. Chlorogensäure nötig sind, so erhellt hieraus, daß das Coffein im Kaffee nur als chlorogensaures Kalicoffein vorkommt.

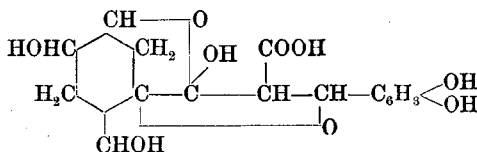
In betreff unserer Kenntnis der Struktur der Chlorogensäure sei hier zuerst an ihre Umwandlung in das Pentaacetat der Hemichlorogensäure ( $C_{16}H_{18}O_9$ ) durch Acetylierung erinnert; ich werde mithin zuerst an diese Säure anknüpfen.

Wenn wir uns die Spaltung durch Alkali und Säure vergegenwärtigen, so ist es ohne weiteres klar, daß wir mit einer  $\beta$ -Ketonsäurespaltung zu tun haben. Jedoch weist die Formel der  $\alpha$ -Chinoylkaffeesäure (I) sechs Hydroxyle auf, es wäre daher ein Hexaacetylderivat zu erwarten. Da sich jedoch nur ein Pentaacetylderivat bildet, so habe ich diese Tatsache durch Formel II zu erklären gesucht.

I

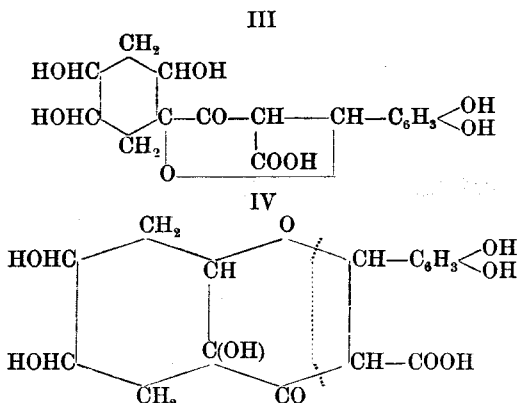


II



Durch das Fehlen einer Carbonylgruppe in dieser Formel ist es klar, daß die Substanz weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid reagiert, noch, wie ich später beobachtete, mit Hydroxylamin in Reaktion versetzt werden kann.

Später<sup>1)</sup> habe ich gemeint, auch folgende Formeln:

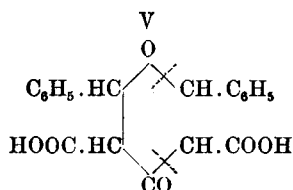


in Betracht ziehen zu müssen, weil ich, entgegen einer früheren Angabe, fand, daß die Pentaacetylhemichlorogensäure in alkoholischer Lösung mit einer stärkeren Eisenchloridlösung eine allerdings schwache, jedoch bei einer Vergleichsprobe mit reinem Alkohol sehr deutliche Rotfärbung ergibt. Ihre Indifferenz gegen Ketonreagenzien wäre dann auf sterische Hinderung zurückzuführen, wie dies auch in anderen Fällen beobachtet ist. Von obigen beiden Formeln hat nun IV, nach der die Hemichlorogensäure als ein Derivat des Tetrahydropyrone erscheint, etwas Bestechendes, da Pyronderivate bereits in großer Zahl im Pflanzenreiche aufgefunden sind; ich verweise nur auf die Chelidonsäure, die Mekonsäure und die Gruppe der Pyronfarbstoffe, deren Konstitution durch die schönen Untersuchungen von Kostanecki und anderen Forschern aufgeklärt ist.

Die Spaltung der Hemichlorogensäure (IV) mit Kalilauge wäre dann vollkommen analog dem von Petrenko<sup>2)</sup> unter denselben Bedingungen beobachteten Zerfall der Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure (V) in Benzal-malonsäure und Zimtsäure.

<sup>1)</sup> Bull. du Dép. de l'Agric. aux Indes Néerl. Nr. 33.

<sup>2)</sup> Petrenko-Kritschenko und Dementyeff, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1696 (1908).



Die Analogie würde sich auch auf das Verhalten gegen Hydroxylamin erstrecken. Es gelang Petrenko<sup>1)</sup> nicht, den Diphenyltetrahydropyrendicarbonsäureäthylester in ein Oxim überzuführen; die Ursache dieser Erscheinung fand er in dem störenden Einfluß der Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls. Vollkommen dasselbe würde, wie aus obigen Formeln ersichtlich, für die Hemichlorogensäure zutreffen.

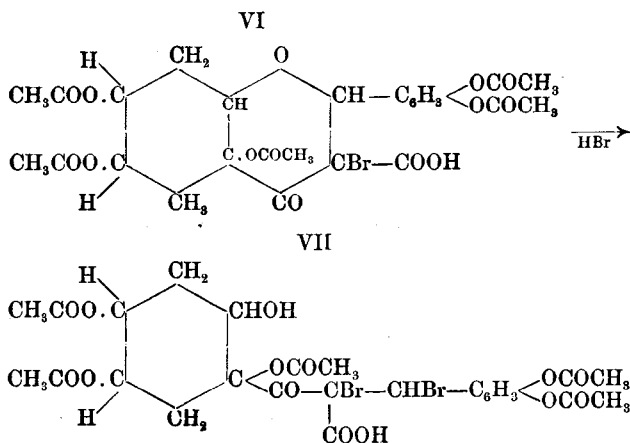
Der Beweis für diese Anschauung wäre erbracht, wenn es gelänge, durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus dem hydrierten Benzolkern und Eliminierung des Carboxyls zum 3',4'-Dioxyflavanon zu gelangen, dessen Methyläther bereits von Kostanecki<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern synthetisch erhalten wurde. Jedoch ist es nicht geglückt, von der Chlorogensäure bzw. Pentaacetylhemichlorogensäure aus diese Reaktion zu verwirklichen (vgl. experimenteller Teil), und es erschien deshalb schon auf Grund dieser Erfahrungen diese Formel fraglich. Ihre Unrichtigkeit ist aus den Ergebnissen der weiteren Forschung deutlich hervorgetreten, wie ich unten auseinandersetzen werde.

Wenn man die Pentaacetylhemichlorogensäure in Chloroformlösung mit der molekularen Menge Brom versetzt und für kurze Zeit den direkten Sonnenstrahlen aussetzt, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten einen weißen, krystallinischen Rückstand, ohne daß sich Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar macht. Dazu ist es jedoch unbedingt erforderlich, nicht mehr als die molekulare Menge zu gebrauchen, da sonst die Ent-

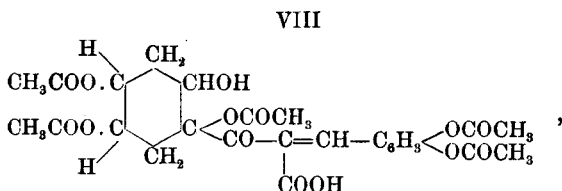
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1748 (1899).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2179 (1897).

färbung erst allmählich unter Bromwasserstoffentwicklung stattfindet und es dann nicht gelingt, ein krystallisiertes Produkt zu erhalten. Bei Annahme der Formel IV für die Hemichlorogensäure wäre dieses Resultat nur in der Weise zu interpretieren, daß hierbei zunächst der  $\alpha$ -Wasserstoff durch Brom ersetzt wird und der dabei entstehende Bromwasserstoff sogleich unter Sprengung der Pyronkette addiert wird, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



Aus diesem Dibromid läßt sich das Brom quantitativ mit Jodkalium abspalten. Anstatt eines Isomeren:



wie obige Formel erwarten läßt, wird dabei Pentaacetylhemichlorogensäure zurückgebildet.

Es ist nicht anzunehmen, daß dieses Isomere nur als intermediäres Produkt entsteht und sich unter den obwaltenden Bedingungen rasch in die Pentaacetylhemichlorogensäure umwandelt. Um jedoch diese Ansicht

vollends auszuschließen, habe ich den Beweis geliefert, daß das Dibromid nicht weiter acetylierbar ist und somit keinesfalls der Formel VII entsprechen kann. Als Konsequenz folgt dann ferner die Unrichtigkeit der Formeln II, III und IV für die Hemichlorogensäure; die Anlagerung von 2 At. Brom an die Pentaacetylhemichlorogensäure und die Zurückverwandlung dieses Dibromides unter Abspaltung von Brom in das Ausgangsmaterial beweist, daß diese Säure eine doppelte Bindung enthält. Die Tatsache, daß die Hemichlorogensäure nur ein Pentaacetat liefert, kann somit nicht auf das Vorhandensein einer Sauerstoffbrücke zurückgeführt werden. Zur Erklärung dieses Verhaltens bleibt dann nur die Annahme übrig, daß eine Hydroxylgruppe in dieser Säure nicht acetylierbar ist.

Den Beweis für diese Anschauung habe ich durch eine Hydroxylbestimmung nach der Methode von Zerevitinoff<sup>1)</sup> erbracht.

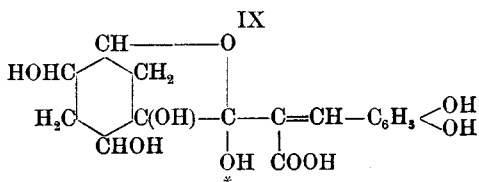
Es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten, welches dieses Hydroxyl ist. Angenommen, die Hemichlorogensäure wäre mit der  $\alpha$ -Chinoylkafeesäure (I) identisch, so käme nur das tertiäre Hydroxyl als nicht acetylierbar in Betracht. Diese Ansicht ist jedoch deshalb auszuschließen, weil dieses Hydroxyl in der Chinsäure selber eben leicht acetylierbar ist. Auch konnte mit Sicherheit bewiesen werden, daß die Hemichlorogensäure nicht die Gruppierung  $\text{—CO—C=C—}$  enthält. In jenem Falle wäre doch die in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur CO-Gruppe befindliche doppelte Bindung leicht reduzierbar. Im Gegenteil konnte gezeigt werden, daß die Pentaacetylhemichlorogensäure in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt keinen Wasserstoff addiert.

Zur Erklärung dieses Verhaltens bleibt nur eine einzige Annahme übrig, wodurch die Hemichlorogensäure folgende Formel erhält:

---

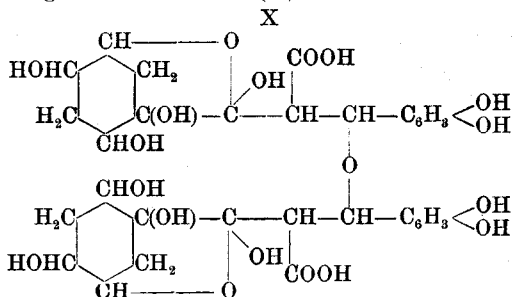
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2023 (1907).





Es muß angenommen werden, daß es das tertiäre OH(\*) ist, welches der Acetylierung nicht zugänglich ist.

Der Chlorogensäure selbst kann dann nur die bereits früher aufgestellte Formel (X) zukommen:



Schließlich wurde noch die Einwirkung von Natrium-amalgam auf Chlorogensäure studiert, wodurch einerseits obige Formel bestätigt, andererseits erkannt wurde, wie die Hydrolyse dieser Säure verläuft.

Als Reaktionsprodukt erhielt ich nämlich Dihydrohemichlorogensäure (Schmelzp. 167—168°), welche durch Salzsäure ohne Kohlensäureentwicklung glatt in Hydrokaffeesäure und Chinasäure zerfällt. Es ist hieraus ersichtlich, daß die Chlorogensäure zuerst hydrolytisch in 2 Mol. Hemichlorogensäure zerfällt, welche als  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure weiter leicht zu Dihydrohemichlorogensäure reduziert wird.

## Experimenteller Teil.

### *Erhitzung der Chlorogensäure bzw. der Pentaacetylhemichlorogensäure im Vakuum.*

Um Chlorogensäure bzw. Pentaacetylhemichlorogensäure in 3',4'-Dioxyflavanon zu verwandeln, wurde die

Chlorogensäure während einer halben Stunde und länger im Vakuum auf 240—250° erhitzt. Dabei trat ein salmiakähnliches, der Hauptsache nach aus Chinid bestehendes Sublimat auf; die Substanz selbst färbte sich inzwischen mehr oder weniger dunkel. Sodann wurde die Reaktionsmasse mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natrium acetyliert, jedoch gelang es nicht, das gesuchte Reaktionsprodukt aufzufinden.

Mit der Pentaacetylhemichlorogensäure gestalteten sich die Resultate nicht anders; die Essigsäure spaltet sich unter den angewandten Bedingungen nur sehr unvollständig ab unter Bildung einer zähen, in Alkohol unlöslichen Masse, woraus kein Dioxylflavanon erhalten werden konnte.

*Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Chlorogensäure.*

Auch beim Erhitzen von Chlorogensäure mit starker Jodwasserstoffsäure konnte die Bildung von 3',4'-Dioxylflavanon nicht beobachtet werden. Nach zweistündigem Kochen in Bisulfitlösung eingegossen, kam nur wenig eines fast schwarzen, harzartigen Niederschlages zur Abscheidung. Dieser wurde acetyliert, ohne daß es gelang, daraus das gesuchte Acetylderivat zu gewinnen.

Aus der Lösung ließ sich durch Schütteln mit Äther Benzoesäure isolieren, die nach dem Sublimieren bei 121° schmolz.

*Erhitzung der Chlorogensäure in wäßriger Lösung.*

1 g Chlorogensäure wurde in wäßriger Lösung während 2 Stunden im Rohr auf 220—230° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich ein kräftiger Druck; der Rohrinhalt bestand aus einer teerartigen Masse, die nicht zur Untersuchung einlud und einer überstehenden gelben Lösung mit blauer Fluorescenz und saurer Reaktion. Diese Lösung wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten wenig einer kräftig nach Phenol riechenden Flüssigkeit hinterließ, welche die für diese Substanz charakteristischen Reaktionen gab.

Es darf hiernach wohl angenommen werden, daß die Chlorogensäure sich unter diesen Umständen jedenfalls teilweise in Chinasäure und Kaffeesäure spaltet. Bei der hohen Temperatur spaltet die Kaffeesäure zunächst Kohlensäure ab und polymerisiert sich sodann zu harzigen Produkten, welche für weitere Untersuchung nicht in Betracht kommen, während die Chinasäure unter Wasserverlust in p-Oxybenzoesäure übergeht, welche gleichfalls Kohlensäure verliert und dabei Phenol entstehen läßt.

### *Acetylierung der Chlorogensäure.*

Griebel<sup>1)</sup> hat seinerzeit angegeben, daß seine Kaffeegebersäure beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat Kohlensäure abspaltet. Es war daher von Interesse, das Verhalten der reinen Chlorogensäure auch in dieser Hinsicht zu prüfen.

Zunächst wurde gefunden, daß die Chlorogensäure sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein acetylieren läßt, ohne daß eine Abspaltung von Kohlensäure zu befürchten ist. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser geschüttelt und die nach 24 stündigem Stehen abgeschiedene krystallinische Substanz gesammelt. Sie zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 181° und gab in einer Mischprobe mit Pentaacetylhemichlorogensäure keine Depression. Durch Verseifen mit Kalilauge und nachherige Destillation mit Phosphorsäure wurden folgende Werte für Acetyl erhalten:

I. 0,2960 g verbrauchten 26,0 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge.

II. 0,1960 g „ 17,3 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{16}H_{18}O_9(C_2H_5O)_5$	I	II
Acetyl	38,1	37,8	38,0

Wurden jedoch 2 g Chlorogensäure mit der sechsfachen Menge Anhydrid und 3 g entwässertem Natrium-

<sup>1)</sup> Griebel, Über den Kaffeegebstoff. Dissertation München 1903.

acetat<sup>1)</sup> gekocht, so entwickelte sich unter teilweiser Verschmierung langsam Kohlensäure. Je länger das Erhitzen fortgesetzt wurde, um so mehr fand Verharzung statt. Nach beendeter Reaktion löste ich in heißem Wasser, filtrierte von harziger Schmiere ab und ließ über Nacht stehen, wonach sich in einem Versuch, wo das Erhitzen 6 Stunden fortgesetzt war, 2 g weiße Nadelchen abgeschieden hatten. Aus 80 prozentigem Alkohol kristallisierte die Substanz in schönen weißen Nadelchen vom Schmelzpt. 180—181°, ebenso wie die Pentaacetylhemichlorogensäure löslich in heißem Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigäther, schwer hingegen in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Identität mit dieser Substanz ging aus der Bestimmung des Schmelzpunktes einer Mischprobe hervor, wobei keine Depression beobachtet wurde.

I.	0,1114 g	gaben	0,2260 CO <sub>2</sub>	und	0,0545 H <sub>2</sub> O.
II.	0,1069 g	„	0,2157 CO <sub>2</sub>	„	0,0515 H <sub>2</sub> O.
III.	0,1189 g	„	0,2414 CO <sub>2</sub>	„	0,0581 H <sub>2</sub> O.

Durch Verseifen mit Kalilauge und Destillation mit Phosphorsäure wurde die Acetylzahl bestimmt:

IV.	0,1990 g	verbrauchten	17,7 cem	$\frac{n}{10}$ -Lauge.
V.	0,2450 g	„	21,8 cem	$\frac{n}{10}$ -Lauge.

	Ber. für	Gef.				
	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>9</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>5</sub>	I	II	III	IV	V
C	55,32	55,32	55,03	55,35	—	—
H	4,96	5,43	5,36	5,43	—	—
Acetyl	38,1	—	—	—	38,2	38,2

Ich konnte ferner konstatieren, daß die Pentaacetylhemichlorogensäure sich mit Acetylchlorid in Pyridinlösung nicht weiter acetieren ließ. Sie wurde hierbei unverändert zurückgewonnen, wie aus der Bestimmung des Schmelzpunktes in Mischprobe (181—182°) und aus der Acetylzahl (37,8 Proz.) hervorging.

<sup>1)</sup> Das für diese Versuche angewandte Natriumacetat war nicht auf freier Flamme entwässert, sondern zuerst bei niedriger Temperatur, dann auf 150° im Trockenschrank erhitzt. Eine Probe gab mit Schwefelsäure keine Kohlensäureentwicklung.

Beim Kochen mit Anilin oder Kaliumacetat in alkoholischer Lösung werden nur die phenolischen Hydroxylgruppen der Pentaacetylhemichlorogensäure verseift. Dasselbe beobachtete ich, wenn die Substanz mit 20 prozentiger Essigsäure gekocht wurde. Beim Verdunsten des Lösungsmittels resultierten im letzteren Falle harte Krystalle, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Sie waren darin schwerer löslich als das Ausgangsmaterial, ergaben mit Eisenchlorid Grünfärbung und schmolzen bei 150—152°.

Ohne Zweifel hat schon Griebel<sup>1)</sup> diese Substanz unter den Händen gehabt, als er die Chlorogensäure in Eisessiglösung mit Acetylchlorid unter Zusatz von Natriumacetat acetylierte. Er fand für das Reaktionsprodukt, das in harten Krystallen erhalten wurde, die Werte: C 53,59 Proz. und H 5,54 Proz., welche hinter denen für die Triacetylhemichlorogensäure (C 55,00 Proz., H 5,00 Proz.) etwas zurückbleiben. Auch ist die von ihm angegebene Acetylzahl (24,8 Proz.) für die Triacetylhemichlorogensäure (26,9) etwas niedrig. Der Schmelzpunkt wird von Griebel nicht angegeben; auch erwähnt er nicht, ob die Substanz sich mit Eisenchlorid grün färbt.

0,1990 g der von mir erhaltenen Substanz gaben nach dem Verseifen mit Kalilauge und nachheriger Destillation mit Phosphorsäure ein Destillat, daß 14,8 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge verbrauchte.

Ber. für $C_{16}H_{15}O_9(C_2H_3O)_3$		Gef.
Acetyl	26,9	26,9

Nach obigen Resultaten ist es wahrscheinlich, daß ich früher eine falsche Angabe bezüglich des hemichlorogensauren Anilins gemacht habe. Eine Acetylbestimmung in demselben hat dies auch bestätigt. Die frühere Angabe ist dahin zu berichtigen, daß in dem hemichlorogensauren Anilin<sup>2)</sup> ein Gemisch von Tri- und Tetraacetylhemichlorogensäure vorgelegen hat.

<sup>1)</sup> Griebel, a. a. O. S. 28.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 359, 232 (1908).

*Pentaacetylhemichlorogensäuredibromid.*

Werden 2 g Pentaacetylhemichlorogensäure in Chloroformlösung mit nicht mehr als 0,6 g (1 Mol.) Brom für kurze Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entfärbt sich die Lösung bald. Beim freiwilligen Verdunsten bleibt ein krystallinischer Rückstand, der nicht nach Bromwasserstoff riecht. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert, sind es weiße Nadelchen, die bei 214—215° schmelzen, sauer reagieren und sich schwer in kochendem Benzol lösen.

I. 0,1495 g gaben mit Soda geglüht 0,0772 AgBr.

II. 0,1980 g verbrauchten bei einer Acetylbestimmung in bekannter Weise 13,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge.

III. 0,2210 g verbrauchten in derselben Weise 15,1 ccm.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{16}H_{13}O_9(C_2H_3O)_5 \cdot Br_2$	I	II	III
Br	21,10	21,98	—	—
Acetyl	29,7	—	29,9	29,4

Das Dibromid ist nicht weiter acetylierbar. Kocht man die Substanz während einer Stunde mit Essigsäureanhydrid und scheidet sie mit Wasser wieder ab, so schmilzt sie nach zweimaligem Krystallisieren aus Alkohol noch unscharf bei 205°. Der Schmelzpunkt war somit noch etwas zu niedrig; doch ließen zwei Acetylbestimmungen, welche 29,1 und 29,5 Proz. ergaben, mit Sicherheit erkennen, daß unverändertes Pentaacetylhemichlorogensäuredibromid vorlag.

Mit Kalilauge konnte ich die Substanz in *Chinasäure* und *Monobromkaffeesäure* zerlegen. Dazu wurden 4 g Substanz mit 20 ccm Kalilauge (25 Proz.) und etwas Wasser während einer halben Stunde im Wasserstoffstrome im kochenden Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit wurde dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther erschöpft; dieser hinterließ beim Verdunsten einen krystallinen Rückstand von 0,550 g, welcher mit Chloroform ausgekocht wurde. Hierin löste sich die Monobromkaffeesäure nur spärlich, wurde dabei aber in Form wenig gefärbter Krystalle erhalten, welche nochmals aus

Wasser umgelöst wurden und dann gelblichweiße Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser darstellten. Die wasserfreie Substanz schwärzte sich bei  $155^{\circ}$  ohne zu schmelzen.

0,1263 g verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0,0157.

Ber. für  $C_9H_7BrO_4 + 2H_2O$  Gef.

Wasser 12,1 12,4

0,1073 g wasserfreie Subst. gaben mit Soda erhitzt 0,0764 AgBr.

Ber. für  $C_9H_7BrO_4$  Gef.

Br 30,52 30,31

Aus dem Dibromid läßt sich das Brom mittelst Jodkalium quantitativ abspalten. Man erwärmt dazu  $1\frac{1}{2}$  g Substanz in alkoholischer Lösung mit  $1\frac{1}{2}$  g Jodkalium gelinde auf dem Wasserbade während einer Stunde und fällt die durch Jod braungefärbte Lösung mit Wasser. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadelchen, die auch bei der Mischprobe bei  $181-182^{\circ}$  schmelzen.

0,1314 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung 11,5 cem  $\frac{n}{10}$ -Lauge.

Ber. für  $C_{16}H_{13}O_9(C_2H_5O)_5$  Gef.

Acetyl 38,1 37,7

Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ließ sich die Substanz nicht weiter acetylieren. Der Körper wurde hierbei unverändert vom Schmelzp.  $181^{\circ}$  wiedergewonnen und zeigte bei einer Acetylbestimmung 37,8 Proz. Acetyl.

#### *Einwirkung von Zinkstaub auf Pentaacetylhemichlorogensäure bzw. Chlorogensäure.*

1 g Pentaacetylhemichlorogensäure wurde in 50 prozentiger Essigsäure gelöst während 48 Stunden bei etwa  $50^{\circ}$  mit überschüssigem Zinkstaub behandelt, wobei dieser in kleinen Mengen eingetragen wurde. Das Filtrat wurde sodann mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt durch eine konzentrierte Salzlösung ausgefällt. Die abgeschiedenen Krystalle wogen 0,7 g und färbten sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid grün. Sie wurden von neuem mit Essigsäure-

anhydrid acetyliert und schmolzen dann aus Alkohol krystallisiert bei 181—182°. Mit Pentaacetylhemichlorogensäure konnte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes beobachtet werden.

0,1225 g gaben 0,2472 CO<sub>2</sub> und 0,0566 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>9</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>5</sub>	Gef.
C	55,32	55,03
H	4,96	5,13

Die Chlorogensäure, in derselben Weise mit Zinkstaub behandelt, blieb gleichfalls unverändert. Sie wurde nachher als Bleisalz gefällt, hieraus mit Schwefelwasserstoff isoliert und durch den Schmelzpunkt als Chlorogensäure identifiziert.

*Bestimmung der Hydroxylzahl in der Pentaacetylhemichlorogensäure.*

Zu diesem Zwecke bediente ich mich der Methode von Zerewitinoff<sup>1)</sup>, welche auf der Anwendung von Magnesiummethyljodid beruht. Als Lösungsmittel gebrauchte ich über Natrium destillierten Amyläther. Die Pentaacetylhemichlorogensäure ist darin nicht gerade leicht löslich, wodurch das Resultat etwas hinter dem theoretischen Wert zurückblieb.

0,1228 g gaben 8,60 ccm (bei 9° und 760 mm) Methan.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>9</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>5</sub>	Gef.
Hydroxyl	6,03	5,35

*Dihydrohemichlorogensäure.*

Diese Säure entsteht bei der Reduktion von Chlorogensäure mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung. 2 g Chlorogensäure, bzw. 3,5 g chlorogensaures Kalicoffein (das Coffein wurde vorher mit Chloroform ausgeschüttelt) wurden in wäßriger Lösung unter Turbinieren mit kleinen Portionen Natriumamalgam (5 Proz.) versetzt, wobei durch fortwährendes Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure die Reaktion schwach sauer gehalten wurde. Die Reduktion ist bei obiger Menge in

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2023 (1907).



2 Stunden beendet, was daran zu erkennen ist, daß Bleiacetat in einer Probe ein rein weißes Bleisalz fällt. Im ganzen wurde dazu 18 g Amalgam gebraucht.

Die Flüssigkeit wurde sodann genau gegen Lackmus neutralisiert, darauf mit etwa 80 Proz. der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade eingedunstet. Durch Zusatz von Alkohol wurden die Sulfate größtenteils ausgefällt, das Filtrat wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 200 ccm Äther versetzt. Beim Verdampfen der Lösung resultierte ein leicht krystallisierender Sirup. Der dicke Krystallbrei wurde auf Ton gestrichen, wodurch kleine, weiße Nadelchen in einer Ausbeute von 0,6 g erhalten wurden. Sie waren aschefrei, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Essigäther, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther.

Zur Reinigung wurde die Substanz, allerdings mit viel Verlust, nochmals aus Alkohol umgelöst, wobei sich der Schmelzpunkt ( $167-168^{\circ}$ ) nur um  $1^{\circ}$  änderte.

0,1313 g gaben 0,2599  $\text{CO}_2$  und 0,0714  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_9$	Gef.
C	53,93	53,98
H	5,62	6,05

Die Dissoziationskonstante, mit Methylviolett als Indicator, nach der Methode von Salm<sup>1)</sup> bestimmt, beträgt:

$$k = 2,75 \cdot 10^{-4} \quad (t = 29).$$

Mit Salzsäure gekocht löst sich die Dihydrohemichlorogensäure vollkommen farblos und ohne Kohlensäureentwicklung. Die Reaktionsflüssigkeit gibt nicht die für Chlorogensäure gültige Eisenchloridreaktion. Äther entzieht der Lösung *Hydrokaffeesäure*, welche aus Wasser krystallisiert bei  $139^{\circ}$  schmilzt.

0,1109 g gaben 0,2413  $\text{CO}_2$  und 0,0568  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gef.
C	59,36	59,33
H	5,49	5,69

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 471 (1907).

Beim Verdunsten der von Hydrokaffeesäure befreiten wäßrigen Lösung resultierte ein Sirup, der leicht Krystalle von Chinasäure (Schmelzp.  $162^{\circ}$ ) absetzte.

Durch Kalilauge erleidet die Dihydrohemichlorogensäure dieselbe Spaltung wie durch Salzsäure.

Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure acetyliert läßt sich die Substanz in ein *Pentaacetat* überführen. Man kann dafür die nur mit Alkohol gereinigte Substanz benutzen.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Acetat in weißen Nadelchen, welche bei  $182^{\circ}$  schmelzen. Der Schmelzpunkt fällt somit annähernd mit dem der Pentaacetylhemichlorogensäure zusammen; in einer Mischprobe wurde jedoch Depression beobachtet. Ferner stellte ich fest, daß die Substanz im Unterschied von der Pentaacetylhemichlorogensäure beim Kochen mit Salzsäure keine Kohlensäure entwickelt und die Eisenchloridreaktion nicht gibt.

0,1506 g gaben 0,3031  $\text{CO}_2$  und 0,0763  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2230 g verbrauchten bei der Acetylbestimmung 19,5 cem  $\frac{n}{16}$ -Lauge.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$	Gef.
C	55,12	54,89
H	5,30	5,63
Acetyl	38,0	37,6

Buitenzorg (Java), 14. November 1910.

(Geschlossen den 26. Januar 1911.)

# Über dl- und d- $\Delta^2$ -m-Menthenol(8) und dl- und d- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien.

Von *Walter Norman Haworth, William Henry Perkin jun.*  
und *O. Wallach.*<sup>1)</sup>

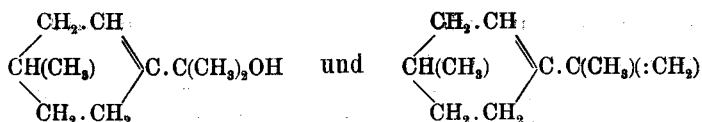
(Eingelaufen am 20. Dezember 1910.)

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung<sup>2)</sup> wurde auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, der Terpenreihe zugehörige Substanzen, und besonders die Terpene selbst in einem zur genauen Bestimmung ihrer physikalischen Eigenschaften genügend reinen Zustande zu erhalten.

Es wurde darauf hingewiesen, wie wünschenswert es wäre, daß derartige Substanzen, damit sie möglichst richtig charakterisiert werden könnten, auf zwei voneinander unabhängigen Wegen dargestellt würden, die so gewählt wären, daß betreffs der Konstitution des entstehenden Produktes kein Zweifel herrschen könne.

Wenn dann gefunden wird, daß die beiden Präparate der Substanz im wesentlichen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften übereinstimmen, so darf angenommen werden, daß die erhaltenen Werte die Kennzeichen jener Substanz richtig darstellen.

In der angeführten Abhandlung waren die untersuchten Substanzen  $\Delta^3$ -p-Menthenol(8) und  $\Delta^{3,8(9)}$ -p-Menthadien:



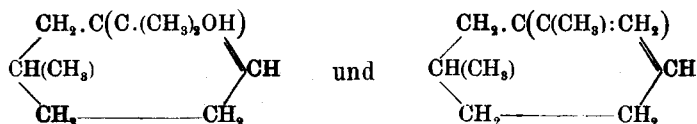
und es wurde der durch die Nachbarschaft der Doppelbindung zur Gruppierung  $\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$  im Menthenol ausgeübte Einfluß und besonders die hohen, aus der

<sup>1)</sup> Erscheint gleichzeitig im Journ. chem. Society.

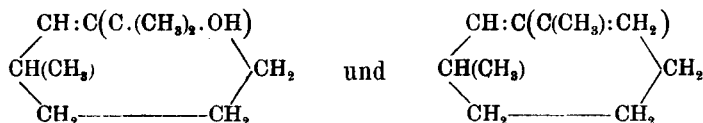
<sup>2)</sup> Diese Annalen 374, 198 (1910).

konjugierten Lage der doppelten Bindungen entspringenden Werte im Falle des Menthadiens etwas eingehender besprochen.

Kurz danach beschrieben Luff und Perkin<sup>1)</sup> eine Methode, mit Hilfe deren  $\Delta^3$ -*m*-Menthenol(8) und  $\Delta^{3,8(9)}$ -*m*-Menthadien



in viel größerer Menge erhalten werden konnten, als es bis dahin möglich gewesen war, und obgleich nur diese eine Methode für die Darstellung dieser Substanzen zu Gebote stand, kann doch wenig Zweifel bestehen, daß sie so rein waren, daß die Bestimmung ihrer physikalischen und sonstigen Eigenschaften als genau angesprochen werden darf. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit dem Verhalten des  $\Delta^2$ -*m*-Menthenols(8) und  $\Delta^{2,8(9)}$ -*m*-Menthadiens:



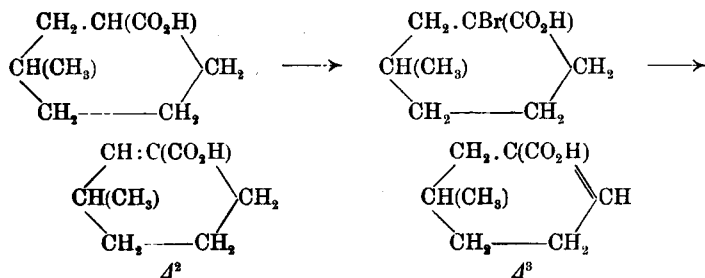
und die Resultate sind von besonderem Interesse in Hinsicht auf den engen Zusammenhang dieser Substanzen mit den eben erwähnten  $\Delta^3$ -Isomeren.

$\Delta^2$ -*m*-Menthenol(8) und  $\Delta^{2,8(9)}$ -*m*-Menthadien wurden zuerst im Jahre 1905 von Perkin und Tattersall<sup>2)</sup> von der 1-Methylcyclohexan-3-carbonsäure (Hexahydro-m-toluylsäure) aus erhalten.

Diese Säure wurde zunächst in  $\alpha$ -Brom-1-Methylcyclohexan-3-carbonsäure und dann, unter Abspaltung von Bromwasserstoff, in ein Gemisch der 1-Methyl- $\Delta^2$ - und - $\Delta^3$ -cyclohexen-3-carbonsäuren:

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. **98**, 2147 (1910), vergl. auch ebenda **87**, 1099 (1905).

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. Trans. **87**, 1101 (1905).



übergeführt, von denen die erstere bei weitem in überwiegender Menge gebildet wurde. Als der Ester der 1-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-3-carbonsäure mit Magnesiumjodid behandelt wurde, lieferte er *dl*- $\Delta^2$ -*m*-Menthenol(8), welches sich beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat unter Bildung von *dl*- $\Delta^{2,8(9)}$ -*m*-Menthadien zersetzte.

Wir haben nun die Versuchsbedingungen modifiziert und sind schließlich imstande gewesen, diese beiden *dl*-Substanzen in einer Menge zu erhalten, die hinreicht, um ihre sorgfältige Reinigung und Prüfung zuzulassen; ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in der weiter unten gegebenen Tabelle zusammengestellt.

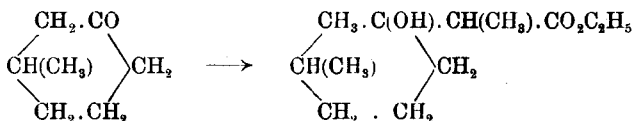
Ein zweiter Weg, der in vielen Punkten der bei der Synthese von  $\Delta^3$ -*p*-Menthenol(8) und  $\Delta^{3,8(9)}$ -*p*-Menthadien aus 4-Acetyl-1-methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen<sup>1)</sup> angewandten Methode ähnlich ist, hat zu der Synthese der *d*-Modifikationen von  $\Delta^2$ -*m*-Menthenol(8) und  $\Delta^{2,8(9)}$ -*m*-Menthadien geführt.

Den Ausgangspunkt bildet *d*-1-Methylcyclohexan-3-on, welches bekanntlich leicht durch Hydrolyse von Pulegon erhalten werden kann<sup>2)</sup> und  $[\alpha]_D = +12,5$  zeigt. Wallach<sup>3)</sup> und Evans hatten bereits beobachtet, daß dies Keton mit Zink und  $\alpha$ -Brompropionsäureester reagiert unter Bildung von 1-Methyl-3-oxycyclohexan-3- $\alpha$ -propionsäureäthylester:

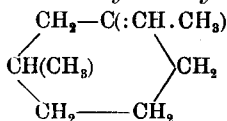
<sup>1)</sup> Perkin und Wallach, diese Annalen **374**, 198 (1910).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **289**, 337 (1896).

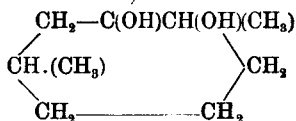
<sup>3)</sup> Diese Annalen **360**, 51 (1908).



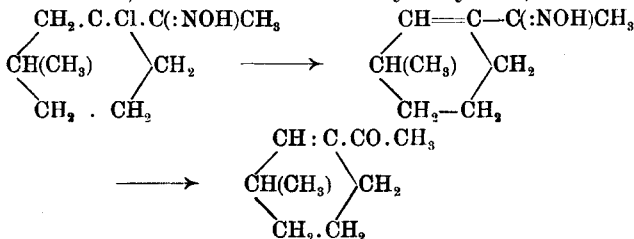
In der vorliegenden Abhandlung wird gezeigt, daß sich 1-Methyl-3-oxycyclohexan-3- $\alpha$ -propionsäure bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck und in einer Wasserstoffatmosphäre unter Abspaltung von Wasser und Bildung von *Dl*-1-Methyl-3-äthylidencyclohexan:



zersetzt, welches  $[\alpha]_D - 50^\circ$  zeigt, so daß also während seiner Bildung aus d-1-Methylcyclohexan-3-on<sup>1)</sup> Umkehrung der Drehung Platz gegriffen hat. Dieser interessante Kohlenwasserstoff gibt ein Nitrosochlorid (Schmelzpunkt  $114^\circ$ ) und ein Nitrolpiperidid (Schmelzpt.  $102^\circ$ ) und wird, mit Permanganat oxydiert, in 1-Methyl-3,8-dioxy-3-äthylcyclohexan (siehe unten)

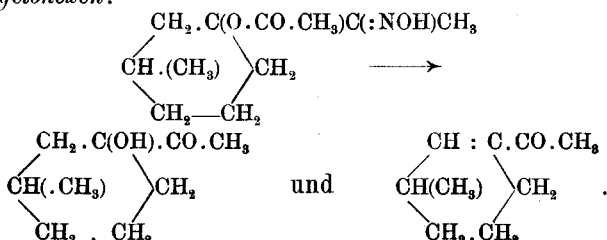


übergeführt, das krystallisiert und bei  $68^\circ$  schmilzt. Das Nitrosochlorid von d-1-Methyl-3-äthylidencyclohexan reagiert beim Kochen leicht mit Natriumacetat in Eisessiglösung unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung des Oxims von 3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen, das bei  $79^\circ$  schmilzt und, mit Mineralsäuren hydrolysiert, das Keton:

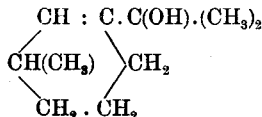


<sup>1)</sup> Über die Bedeutung des Vorzeichens *Dl* s. Wallach, Terpene und Campher S. 156 und diese Annalen **302**, 374 (1898).

liefert, welches bei  $212^\circ$  destilliert und  $[\alpha]_D + 100,4^\circ$  hat, indem wiederum Drehungswechsel eintritt. Die Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäure auf das Nitrosochlorid verläuft bei  $65^\circ$  in einer anderen Richtung unter Abscheidung von Kochsalz und Bildung des Oxims von 3-Acetoxy-3-acetyl-1-methylcyclohexan und dies letztere gibt, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, ein Gemisch von 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol und 3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen:

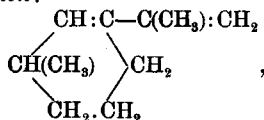


*d*-3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen reagiert leicht mit Methylmagnesiumjodid; das resultierende *d*- $\Delta^2$ -*m*-Menthenol(8):

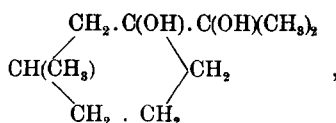


destilliert bei  $103\text{--}105^\circ$  unter 22 mm Druck, hat  $[\alpha]_D + 55,6^\circ$  und gibt ein Phenylurethan, das bei  $124^\circ$  schmilzt; seine Konstitution wurde durch Oxydation mit Permanganat kontrolliert, wobei es, wie gefunden wurde,  $\alpha$ -Methyladipinsäure liefert.

Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird dies Menthenol leicht zersetzt unter Verlust von Wasser und Bildung von *d*- $\Delta^2$ -*m*-Menthadien:



welches bei  $181^\circ$  unter 736 mm Druck destilliert und  $[\alpha]_D + 64,0^\circ$  zeigt. Das entsprechende Terpin (1-Methyl-3-isopropylcyclohexan-3,8-diol):



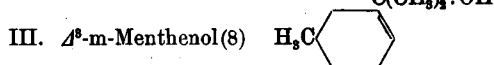
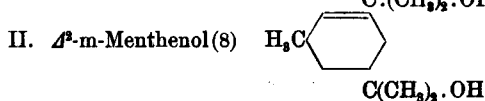
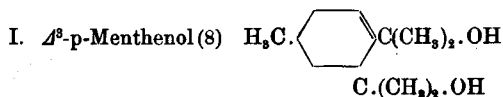
eine krystallinische Substanz, die bei  $64^\circ$  schmilzt — wurde aus d-3-Acetyl-3-oxy-1-methylcyclohexan durch Behandlung mit Grignards Reagens erhalten.

Interessant war nun der Befund, daß die Eigenschaften von *d*- $\Delta^2$ -m-Menthenol(8) und *d*- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien sich denen der entsprechenden, auf völlig verschiedenen Wegen dargestellten dl-Isomeren sehr stark nähern, wenn sie nicht gar wirklich zusammenfallen.

Bei genauer Betrachtung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuchsergebnisse findet man, daß durch sie gewisse Schlüsse betreffs des allgemeinen Verhaltens und der Eigenschaften der Menthene und Menthadiene bestätigt und erweitert werden, die bei früherer Gelegenheit<sup>1)</sup> eingehender erörtert worden sind.

Eine vollständige Besprechung dieses interessanten Gegenstandes würde zu viel Raum in Anspruch nehmen; aber die folgenden Punkte mögen in aller Kürze hervorgehoben werden:

$\Delta^2$ - und  $\Delta^3$ -m-Menthenol(8) und  $\Delta^3$ -p-Menthenol(8) enthalten alle die Gruppierung  $\geq \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ , d. h., sie enthalten eine Äthylenbindung in direkter Verknüpfung mit der  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe; der Einfluß dieser Stellung mag aus der folgenden Zusammenstellung der wichtigeren physikalischen und chemischen Eigenschaften der dl-Substanzen ersehen werden:



<sup>1)</sup> Perkin und Wallach, diese *Annalen* 374, 215 (1910).



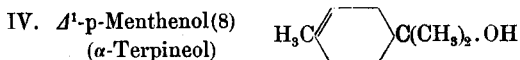


Tabelle I.

	I	II	III	IV
Siedep.	205°	110°/30 mm	102°/14 mm	124°/30 mm
Schmelzp.	39	—	—	35
$d_{20}^{20}$	0,921	0,9281	0,9268	0,938
$n_D$	1,4764	1,4772	1,4798	1,4820
M	47,2	46,9	47,10	46,8

Ber. 47,16

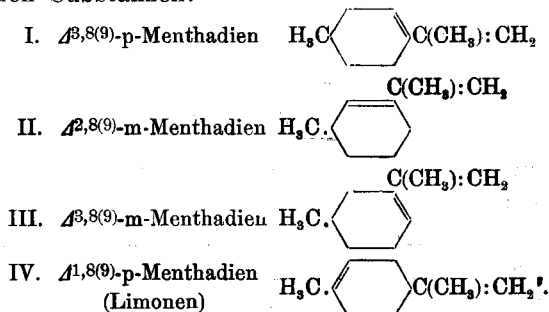
Schmelzpunkt des Phenylurethans:<sup>1)</sup>

128°	127°	130°	113°
------	------	------	------

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Annäherung der Äthylenbindung an die  $C(CH_3)_2.OH$ -Gruppe zwar die Tendenz bedingt, ein Fallen des Siedepunktes, der Dichte und des Brechungsindex zu verursachen, im ganzen aber doch keinen sehr merklichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Substanz hervorruft.

Werden dagegen die Eigenschaften des entsprechenden Menthadiens verglichen, so ist es sofort klar, daß sich die Wirkung der konjugierten Gruppierung  $\geq C.C(CH_3):CH_2$ , oder mit anderen Worten, die Wirkung der Annäherung der Äthylenbindung an die  $-C(CH_3):CH_2$ -Gruppe stark bemerklich macht.

Die Zahlen in Tabelle II beziehen sich auf die folgenden Substanzen:



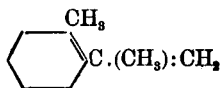
<sup>1)</sup> Die Phenylurethane sind beigelegt worden, um die Tabelle zum Zwecke der Identifikation wertvoller zu machen.

Tabelle II.

	I	II	III	IV
Schmelzp.	185°	182°	182°	176°
$d_{20}^{20}$	0,858	0,8624	0,8609	0,846
$n_D$	1,4924	1,5030	1,4975	1,4746
M	46,0	46,6	46,3	45,2
Ber. $\bar{M} = 45,24$				

Die Betrachtung dieser Formelbilder bringt sehr klar die Tatsache zur Anschauung, daß in den Fällen I, II und III, die nunmehr zum Vergleich benutzbar sind, der Einfluß der konjugierten Anordnung in einer beträchtlichen Erhöhung des Siedepunktes, der Dichte und besonders des Brechungsindex über die entsprechenden Werte des Limonens (IV) besteht, daß dagegen die Stellung der Methylgruppe zu der Gruppierung  $\text{>CC}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$  scheinbar keine deutliche Wirkung auf jene Werte ausübt.

Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß Menthadiene mit konjugierten Äthylenbindungen sich auch durch besondere chemische Eigenschaften auszeichnen; sie sind z. B. nur imstande, sich mit 2 At. Brom oder einem Molekül Chlorwasserstoff zu verbinden, wohingegen andere, z. B. Limonen und Carvestren, in denen die Äthylenbindungen nicht konjugiert sind, Additionsverbindungen mit 4 At. Brom und 2 Mol. Chlorwasserstoff geben. Der Einfluß der Konjugation im Falle eines *o*-Menthadiens, des  $\Delta^{1,8(9)}$ -*o*-Menthadiens:

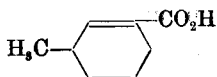


z. B., auf die physikalischen Eigenschaften ist noch näher zu untersuchen; indessen, da bereits beobachtet worden ist,<sup>1)</sup> daß dies Terpen nur 2 At. Brom zu addieren vermag, so ist es höchstwahrscheinlich, daß es auch in seinen physikalischen Eigenschaften ein ähnliches Verhalten an den Tag legen wird, wie die konjugierten

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 107 (1905).

*m*- und *p*-Menthadiene (I, II und III), die soeben besprochen worden sind.

*dl*-1-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-3-carbonsäure,



Die für diese Untersuchungen erforderliche 1-Methylcyclohexan-3-carbonsäure wurde im wesentlichen nach der bereits beschriebenen Methode<sup>1)</sup> dargestellt und dann auf folgende Weise in 3-Brom-1-methylcyclohexan-3-carbonsäure übergeführt:

Die reine Säure (50 g) wurde zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann auf dem Wasserbade mit Phosphorpentachlorid (76 g) behandelt, nach vollendeter Überführung in das Säurechlorid wurde Brom (60 g) zugegeben, und das Ganze unter Rückfluß 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Produkt wurde in dünnem Strahle in Alkohol (250 ccm) gegossen, nach 24 Stunden wurde Wasser hinzugefügt, der Bromester ausgeäthert, die ätherische Lösung gut gewaschen, sehr sorgsam getrocknet und abgedampft.

Zur Überführung in das Gemisch der Ester von 1-Methyl- $\Delta^2$ - und 1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-3-carbonsäure wurde der Bromester in Mengen von 30 g mit seinem fünffachen Volumen an Diäthylanilin unter Rückfluß 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt.

Darauf wurde hinlänglich verdünnte Salzsäure hinzugefügt, um das Diäthylanilin in Lösung zu bringen, der Ester ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, verdampft, und der Rückstand fraktioniert, wobei fast die gesamte Estermenge bei 145—150° unter 100 mm Druck überging.

Der Ester wurde mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade verseift, darauf Wasser hinzugefügt, der Alkohol durch Verdampfen entfernt, die

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 1091 (1905).

Säure mittelst Salzsäure gefällt, ausgeäthert und mit Dampf destilliert. Das Dampfdestillat wurde mit einem Überschuß von frisch gefälltem Calciumcarbonat gekocht, filtriert, das Filtrat eingedampft, bis lange haarförmige Krystalle sich auszuschcheiden begannen, und dann erkalten gelassen. Das charakteristische, voluminöse Calciumsalz wurde zusammen mit weiteren Portionen desselben Salzes gesammelt, die durch Einengen der Mutterlaugen gewonnen wurden. In der früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde erwähnt, daß es nicht leicht ist, dies Salz in gewöhnlicher Weise umzukrystallisieren. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde die Säure aus dem Salz durch Salzsäure regeneriert, mit Dampf destilliert und wieder in das Calciumsalz übergeführt; um etwaige Spuren von  $\Delta^3$ -Säure zu entfernen, wurde diese Behandlung dreimal wiederholt. Endlich wurde das reine Salz zerlegt, die Säure ausgeäthert und destilliert, wobei sie konstant bei  $150^\circ/11$  mm siedete und, in einer Kältemischung abgekühlt, keinerlei Anzeichen von Krystallisation zeigte. Gelegentlich der ersten Darstellung<sup>2)</sup> wurde eine kleine Menge reiner  $\Delta^3$ -Säure aus den Mutterlaugen des Calciumsalzes der  $\Delta^2$ -Säure isoliert; unter den oben beschriebenen Bedingungen ist indes schwerlich etwas von dieser Säure gebildet worden. Wir dachten zunächst, die scheinbar vollständige Trennung der  $\Delta^2$ - und  $\Delta^3$ -Isomeren beruhe auf dem Löslichkeitsunterschiede ihrer Calciumsalze. Es scheint indes, daß dies nicht, oder wenigstens nicht in erster Linie zutrifft, sondern daß die Trennung in Wirklichkeit wahrscheinlich auf der Tatsache beruht, daß das Salz der  $\Delta^2$ -Säure in bei weitem größerer Menge vorhanden ist als das der  $\Delta^3$ -isomeren. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, wurde eine Portion des Calciumsalzes der 1-Methyl- $\Delta^3$ -cyclohexen-3-carbonsäure (Schmelzp.  $58-60^\circ$ ) durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat dar-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. Trans. 87, 1096 (1905).

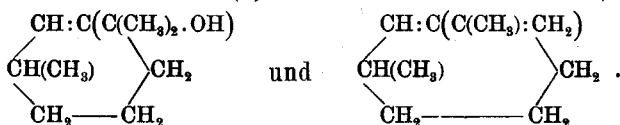
<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 1096 (1905).

gestellt. Beim Konzentrieren der Lösung schied sich das Calciumsalz in Nadeln aus, hatte ein ziemlich ähnliches Aussehen wie das Calciumsalz der Δ<sup>2</sup>-Säure, und es zeigte sich, daß durchaus kein auffallender Unterschied in der relativen Löslichkeit der beiden Salze besteht. Das Calciumsalz der Δ<sup>3</sup>-Säure wurde gesammelt, gewaschen und auf porösem Ton zehn Tage lang der Luft ausgesetzt stehen gelassen; es lieferte dann Analysenzahlen, die angenähert mit den von der Formel (C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ca, 5H<sub>2</sub>O geforderten übereinstimmen:

1,0038 g, bei 130° bis zur Konstanz getrocknet, verloren  
0,2149 g und gaben 0,3375 CaSO<sub>4</sub>.

Ber. für (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca, 5 H <sub>2</sub> O		Gef.
Ca	9,8	9,8
H <sub>2</sub> O	22,1	21,4

*dl-Δ<sup>2</sup>-m-Menthenol(8)* und *dl-Δ<sup>2,8(9)</sup>-m-Menthadien*,



Unter Einhalten der folgenden Bedingungen erhält man eine befriedigendere Ausbeute an Δ<sup>2</sup>-m-Menthenol(8) als unter den ursprünglich<sup>1)</sup> angewandten:

1-Methyl-Δ<sup>2</sup>-cyclohexen-3-carbonsäureäthylester (20 g) wird zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid (enthaltend 10 g Mg) hinzugefügt, die Lösung zwei Tage stehen gelassen, dann mit Wasser vermischt und mit Dampf destilliert. Das Destillat wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, abgedampft, und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

0,1277 g gaben 0,3643 CO<sub>2</sub> und 0,1349 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O		Gef.
C	77,9	77,8
H	11,7	11,8

*dl-Δ<sup>2</sup>-m-Menthenol(8)* destilliert bei 110°/30 mm und

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 1099 (1905).

ist ein ziemlich zähes, farbloses Öl, das in deutlichem Maße den angenehmen, für Substanzen dieser Klasse charakteristischen Geruch nach Terpeneol und Menthol besitzt. Die Bestimmung seiner physikalischen Eigenschaften ergab:  $d_{20}^{20} = 0,9281$ ;  $n_D = 1,4772$ ;  $M = 46,9$  (ber. 47,16). Man wird bemerken, daß sie nahe mit den beim d- $\Delta^2$ -m-Menthenol(8) gefundenen Werten übereinstimmen. (Vgl. oben.)

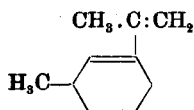
Das Phenylurethan wird leicht erhalten, wenn man das Menthenol mit der berechneten Menge Phenylisocyanat mischt und mehrere Tage stehen läßt. Die kristallinische Masse wurde auf porösem Ton getrocknet und aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert.

0,1016 g gaben 4,7 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{23}O_2N$	Gef.
N	5,1	5,3

Dies Phenylurethan scheidet sich aus Methylalkohol als eine verfilzte Masse in langen Nadeln ab und schmilzt, wenn es rasch erhitzt wird, bei 127° unter Zersetzung. Daß es dieselbe Konstitution wie das Phenylurethan des d- $\Delta^2$ -m-Menthenols(8) besitzt, ist durch die Tatsache erwiesen worden, daß die Mischung beider bei derselben Temperatur wie die Komponenten schmilzt.

*dl- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien,*



Dies Terpen wird leicht durch Digerieren von  $\Delta^2$ -m-Menthenol (8) mit 6 Proz. Oxalsäure unter Rückfluß und darauffolgende Wasserdampfdestillation erhalten. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet, verdampft, und das Terpen dreimal über Natrium destilliert.

0,1061 g gaben 0,3425  $\text{CO}_2$  und 0,1140  $\text{H}_2\text{O}$ .

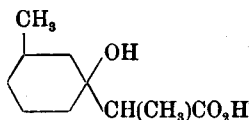
	Ber. für $C_{10}H_{16}$	Gef.
C	88,2	88,0
H	11,8	11,9

*dl*- $\Delta^{2,8(9)}$ -*m*-Menthadien destilliert bei 182—183°/770 mm und besitzt einen sehr ausgesprochenen Geruch nach Zitronen, der nichtsdestoweniger verschieden von dem des Limonens ist; es gibt eine intensive methylenblaue Färbung, wenn ein Tropfen Schwefelsäure zu seiner Lösung in Essigsäureanhydrid gegeben wird.

Die Bestimmung der gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften ergab:  $d_{20}^{20} = 0,8624$ ;  $n_D = 1,5030$ ;  $M = 46,6$  (ber. 45,24). Man sieht, daß diese Werte nahe mit den beim *d*- $\Delta^{2,8(9)}$ -Menthadien beobachteten übereinstimmen.

Es ist bereits<sup>1)</sup> angegeben worden, daß das *dl*-Terpen sich nur mit 2 At. Brom zu verbinden vermag; wir haben jetzt gefunden, daß es auch nur 1 Mol. Chlorwasserstoff addiert.

*1-Methyl-3-oxycyclohexan-3-propionsäure*,



Der Ester dieser Säure wurde zuerst von Wallach<sup>2)</sup> und Evans aus *d*-1-Methylcyclohexan-3-on (aus Pulegon) durch Kondensation mit Bromessigester und Zink dargestellt. Um den Ester möglichst rein zu erhalten, wurde durch das Semicarbazon hindurch gereinigtes Keton verwendet. Während der Verseifung des Esters mit methylalkoholischem Kali wurde geringe Zersetzung unter Regenerierung einer kleinen Menge des Ketons beobachtet; letzteres wurde durch Zusatz von Wasser und Ausäthern entfernt. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Lösung gut gewaschen, getrocknet, verdampft und der Rückstand etwa 14 Tage zum Krystallisieren stehen gelassen. Die Krystalle der *1-Methyl-3-oxycyclohexan-3-*

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. Trans. 87, 1101 (1905).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 360, 51 (1908).

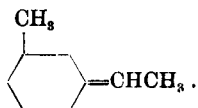
*propionsäure* wurden auf porösem Ton getrocknet und schmolzen dann nicht ganz scharf bei 65°; da die Säure in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr löslich und folglich schwer umzukrystallisieren ist, so wurde sie in diesem Zustande bei allen nachfolgenden Versuchen verwandt.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte das folgende Resultat:

0,1905 g gaben 0,0637 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3Ag$	Gef.
Ag	33,3	33,4

*Dl-1-Methyl-3-äthylidencyclohexan,*



Wird 1-Methyl-3-oxycyclohexan-3-propionsäure unter gewöhnlichem Druck und in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so zersetzt sie sich leicht unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd, und der oben genannte Kohlenwasserstoff destilliert über. Das rohe Produkt wird mit ein wenig Natriumhydroxyd gemischt und mit Dampf<sup>1)</sup> destilliert, das Destillat ausgeäthert, und der Kohlenwasserstoff mehrere Male über Natrium destilliert.

Dl-1-Methyl-3-äthylidencyclohexan hat die folgenden physikalischen Eigenschaften:

Schmelzp. 152°,  $d_{19}^{19} = 0,8135$ ;  $n_D$  1,4590;  $M$  41,67 (ber. 41,04);  $[\alpha]_D = -50^\circ$ .

Das *Nitroschlorid*. Dies Derivat wird dargestellt durch Mischen des Kohlenwasserstoffes (10 ccm) mit Eisessig (10 ccm) und Äthylnitrit (6 ccm) und Hinzufügen von konz. Salzsäure (5 ccm) und Eisessig (10 ccm) aus einem Tropftrichter. Nach einstündigem Stehen wird das

<sup>1)</sup> Der alkalische Rückstand liefert beim Ansäuern und Ausäthern ein Gemisch von unveränderter Oxyssäure und ungesättigter Säure, das bei späteren Darstellungen des Kohlenwasserstoffes verwendet werden kann.



Nitrosochlorid abgesaugt, mit verdünntem Alkohol oder Äther gewaschen, bis zur Trockne auf porösem Ton belassen und dann aus Aceton umkrystallisiert, woraus es in farblosen Prismen vom Schmelzp.  $114^{\circ}$  herauskommt.

0,1200 g gaben 0,0916 AgCl.		
Ber. für $C_9H_{16}ONCl$		
Cl	18,7	Gef. 18,9

Das *Nitrolpiperidid*, aus dem Nitrosochlorid durch Einwirkung von Piperidin dargestellt, scheidet sich aus Methylalkohol in farblosen Nadeln aus und schmilzt bei  $101-102^{\circ}$ .

0,1016 g gaben 11,0 cem Stickgas bei $21^{\circ}$ und 744 mm Druck.		
Ber. für $C_{14}H_{26}ON_2$		
N	11,8	Gef. 12,0

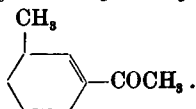
*Oxydation des d*-1-Methyl-3-äthylidencyclohexans zu  
1-Methyl-3,8-dioxy-3-äthylcyclohexan.

Zur Ausführung dieser Oxydation wurde der reine Kohlenwasserstoff (5 g) mit Eis versetzt und auf der Schüttelmaschine mit einer 1 prozentigen Permanganatlösung (12,7 g  $KMnO_4$ ) stark geschüttelt. Bei der Dampfdestillation des Produktes ging eine kleine Menge unveränderter Kohlenwasserstoff über, doch konnte keine Spur von 1-Methylcyclohexan-3-on entdeckt werden; das Fehlen dieses Ketons ist wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, daß es leichter oxydiert wird als der Kohlenwasserstoff. Das Filtrat und die Waschwasser des Manganniederschlages wurden auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Chloroform extrahiert, der Chloroformauszug über Pottasche getrocknet und verdampft, wobei ein Sirup zurückblieb, der bald krystallisierte. Nach dem Abpressen auf porösem Ton wurde die Substanz aus Wasser oder Petroläther umkrystallisiert und so in farblosen, seideartigen Nadeln vom Schmelzp.  $68^{\circ}$  erhalten.

0,0918 g gaben 0,2288 $CO_2$ und 0,0928 $H_2O$ .		
Ber. für $C_9H_{18}O_2$		
C	68,35	Gef. 68,00
H	11,39	Gef. 11,23

Wird dies Glykol mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, so liefert es ein Keton, welches 3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen zu sein scheint.

*d*-3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen,



Das Oxim dieses Ketons bildet sich, wenn das Nitroschlorid von Di-1-Methyl-3-äthylidencyclohexan (10 g) mit wasserfreiem Natriumacetat (10 g) und Eisessig (40 ccm) gemischt gelinde mit kleiner Flamme erwärmt und darauf 10 Minuten lang gekocht wird, wobei sich Kochsalz abscheidet. Das Produkt wird abgekühlt, mit Wasser verdünnt, ammoniakalisch gemacht, und das rohe Oxim, das sich als ein braunes Öl abscheidet, ausgeäthert; die ätherische Lösung wird getrocknet, verdampft, und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, wobei ein farbloses Öl bei  $140-150^{\circ}/20$  mm übergeht, das krystallisiert. Nach dem Trocknen auf porösem Ton kommt das Oxim aus Äther oder Methylalkohol in Prismen vom Schmelzpt.  $79^{\circ}$  heraus.

0,0672 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei  $22^{\circ}$  und 741 mm Druck.

Ber. für $C_9H_{16}ON$		Gef.
N	9,15	9,31

Die Benzoylverbindung wurde durch Hinzufügen von Benzoylchlorid zu der Lösung des Oxims in verdünntem Natriumhydroxyd erhalten und krystallisiert aus Methylalkohol in langen Nadeln vom Schmelzpt.  $85-86^{\circ}$ .

0,1095 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei  $21^{\circ}$  und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{19}O_2N$		Gef.
N	5,4	5,6

*d*-3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen wird aus dem rohen Oxim durch Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure und Dampfdestillation erhalten.

Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Lösung verdampft, und das rohe Keton durch Überführung in

das Semicarbazon auf gewöhnliche Weise, mittelst Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, gereinigt. Die so erhaltene krystallinische Masse ist ein Gemenge von zwei Semicarbazonen und wird durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in ihre Komponenten geschieden. Die weniger lösliche Komponente ist das Semicarbazon des *d*-3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexens und schmilzt bei 219°.

0,1046 g gaben 0,2365 CO<sub>2</sub> und 0,0832 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.
C	61,5	61,6
H	8,7	8,7

Der leichter lösliche Anteil ist das Semicarbazon von 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol. Das Semicarbazon vom Schmelzp. 219° wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, das Keton mit Dampf destilliert, mit Äther extrahiert und unter gewöhnlichem Druck fraktioniert; es siedet dann konstant bei 210—212° und hat einen an Menthon und Cyclohexanon erinnernden Geruch.

0,1334 g gaben 0,3821 CO<sub>2</sub> und 0,1252 H<sub>2</sub>O.

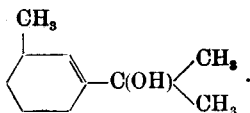
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	Gef.
C	78,2	78,1
H	10,4	10,4

Die physikalischen Eigenschaften dieses Ketons sind die folgenden:

Siedep. 210—212°;  $d_{20}^{20}$  0,9413;  $n_D^{20}$  1,4817; *M* 41,77;  $[\alpha]_D + 100,4$ .

Es ist interessant, diese Werte mit den entsprechenden Konstanten des 4-Acetyl-1-methyl- $\Delta^1$ -cyclohexens und des 4-Acetyl-1-methyl- $\Delta^3$ -cyclohexens zu vergleichen, deren Eigenschaften in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> zusammengestellt worden sind. Bemerkenswert ist, daß während der Umwandlung in das Keton die Linksdrehung (– 50°) des 1-Methyl-3-äthylidencyclohexans zur Rechtsdrehung (+ 100,4°) geworden ist.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 374, 206 (1910).

*d-Δ<sup>2</sup>-m-Menthenol(8),*

Zur Darstellung dieser Substanz wurde reines 3-Acetyl-1-methylcyclohexen zu einem Überschuß einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid gegeben und nach einstündigem Stehen und einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade das Produkt durch Wasser zerlegt und mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet, verdampft, und der farblose Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

0,0956 g gaben 0,2730 CO<sub>2</sub> und 0,1017 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Gef.
C	77,9	77,9
H	11,7	11,8

Die physikalischen Eigenschaften des *d-Δ<sup>2</sup>-m-Menthenols(8)* sind die folgenden:

Siedep. 206—203°/760 mm oder 103—105°/22 mm;  $d_{20}^{20}$  0,923;  $n_D^{20}$  1,4728; M 47,21 (ber. 47,16);  $[\alpha]_D^{20} + 55,56^\circ$ .

Das in gewöhnlicher Weise dargestellte *Phenylurethan* schied sich aus Methylalkohol in langen, farblosen Nadeln ab und schmolz bei 124°.

Ein Vergleich dieser Eigenschaften mit denen des *dl-Δ<sup>2</sup>-m-Menthenols(8)* (s. o.) zeigt, daß die Werte, obwohl nicht völlig, so doch sehr nahe übereinstimmen.

*Oxydation von d-Δ<sup>2</sup>-m-Menthenol(8) zu α-Methyladipinsäure.*

Zwecks Abbaues wurde das Menthenol mit einer 2prozentigen Permanganatlösung bei 0° oxydiert und dann etwa unverändertes Menthenol durch Dampfdestillation entfernt. Das Filtrat und die Waschwasser des Manganniederschlages wurden eingengt und mit Essigester extrahiert; doch wurden beim Verdunsten nur Spuren einer neutralen Substanz (Glykol) erhalten. Die

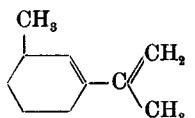
alkalische Lösung wurde angesäuert, mehrmals ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft, wobei eine feste Säure zurückblieb, die sich als äußerst schwer umkrystallisierbar erwies. Sie wurde in trockenem Äther gelöst und mit Ammoniak gesättigt, wobei ein krystallinisches Salz ausfiel; letzteres wurde durch Hinzufügen von Kupfersulfat in das blaue Kupfersalz übergeführt, welches gesammelt, gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Nach dem Entfernen des Kupfers durch Schwefelwasserstoff wurde das Filtrat eingedampft und die konz. Lösung im Vakuumexsiccator über festem Ätzkali stehen gelassen, wobei eine feste Säure zurückblieb, die aus einer Mischung von Benzol und Petroläther als ein Krystallpulver vom Schmelzpt. 65—66° herauskam. Das Silbersalz wurde analysiert.

0,0370 g gaben 0,0212 Ag.

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>		Gef.
N	57,7	57,3

Es kann kein Zweifel bestehen, daß diese Säure die *α-Methyladipinsäure* ist, die, wie Bone und Perkin<sup>1)</sup> fanden, bei 64° schmilzt.

*d-Δ<sup>2,8(9)</sup>-m-Menthadien,*



Dies Terpen wird leicht erhalten, wenn *d-Δ<sup>2</sup>-m-Menthenol(8)* in Mengen von je 5 g mit 500 ccm einer 1,5 prozentigen Schwefelsäure eine Woche lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann das Produkt mit Soda neutralisiert und mit Dampf<sup>2)</sup> destilliert wird. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Lösung sorg-

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 67, 115 (1895).

<sup>2)</sup> Der Rückstand in dem Dampfdestillationskolben wurde eingengt und nochmals mit Essigester extrahiert, ohne daß jedoch eine Spur von Terpin erhalten worden wäre.

fältig getrocknet, verdampft, und der Kohlenwasserstoff mehrmals über Natrium destilliert; dabei siedete er konstant bei 181°/736 mm und hatte einen von Limonen verschiedenen, aber etwas an den des Sylvestrens erinnernden Geruch. Die Analyse und Bestimmung der gewöhnlichen physikalischen Konstanten gab folgendes Resultat. (Vgl. oben die entsprechenden Werte von dl- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien.)

0,0953 g gaben 0,3084 CO<sub>2</sub> und 0,1028 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	Gef.
C	88,2	88,2
H	11,8	12,0

$d_{17}^{17}$  0,864;  $n_D$  1,4946; M 45,87 (ber. 45,24);  $[\alpha]_D + 64,0^\circ$ .

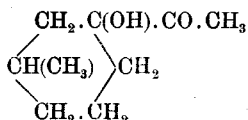
Die Lösung des Terpens in Essigsäureanhydrid gibt beim Hinzufügen von Schwefelsäure eine intensiv violette Färbung, die allmählich in rot übergeht.

Das *Dihydrochlorid* von d- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien wird erhalten, wenn d- $\Delta^2$ -m-Menthenol(8), in seinem dreifachen Volumen Eisessig gelöst, in einer Kältemischung abgekühlt und mit Chlorwasserstoff gesättigt wird. Beim Stehen scheidet sich ein Öl auf der Oberfläche ab; nach Zugabe von Eis wird das schwere Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, getrocknet, verdampft, und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert; dabei ging er bei 110—115°/12 mm, unter geringem Verlust an Salzsäure während der Destillation, über.

0,1582 g gaben 0,1930 AgCl.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub>	Gef.
Cl	34,0	30,2

*d-3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol,*



Es ist bereits angegeben worden, daß das Nitroschlorid von d-1-Methyl-3-äthylidencyclohexen durch Kochen

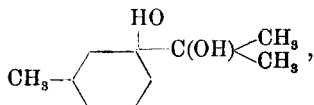
mit Natriumacetat und Essigsäure während weniger Minuten unter Bildung des Oxims von 3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen umgesetzt wird. Wenn das Gemisch statt beim Siedepunkte 15 Minuten lang auf nur 65° gehalten wird, so geht die Reaktion in etwas abweichender Weise vor sich. Außer dem obigen Oxim wird alsdann als Hauptprodukt das *Acetylderivat des Oxims* von 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol gebildet, welches eine gummiartige Masse darstellt. Die Acetylgruppe wird durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (2 Proz.) und nachfolgender Dampfdestillation abgespalten. Aus dem Destillat erhält man beim Ausäthern ein Öl, das durch Behandlung mit Natriumacetat und Semicarbazidchlorhydrat in ein Semicarbazongemisch von den Schmelzpunkten 199 und 219° übergeführt wird (s. o.). Die Semicarbazone wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol getrennt, und das *Semicarbazon* von *d*-3-Acetyl-1-methyl-cyclohexan-3-ol (Schmelzp. 199°) analysiert:

0,0938 g gaben 0,1946 CO<sub>2</sub> und 0,0768 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	56,3	56,5
H	8,9	9,0

Das zugehörige *Oxyketon* wird aus diesem Semicarbazon durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es wird durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht unter Abspaltung von Wasser und Bildung von 3-Acetyl-1-methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen zersetzt.

*d*-1-Methyl-3-isopropylcyclohexan-3,8-diol,



wird gewonnen, wenn reines 3-Acetyl-1-methylcyclohexan-3-ol mit Methylmagnesiumjodid behandelt wird. Am bequemsten gelangt man zu der Verbindung, wenn man gleich das in oben beschriebener Weise erhältliche Gemisch von Oxyketon und ungesättigtem Keton mit dem Grignard-Reagens behandelt.

Wenn das in angegebener Weise dargestellte Produkt unter vermindertem Druck fraktioniert wird, so geht erst d- $\Delta^2$ -m-Menthenol (8) über, und dann destilliert bei etwa 140°/23 mm eine beträchtliche Menge eines Sirups, der beim Abkühlen erstarrt.

Diese Substanz wurde bis zur Befreiung von allem Öl auf Ton stehen gelassen und dann aus Petroläther umkrystallisiert.

0,1063 g gaben 0,2721 CO<sub>2</sub> und 0,1130 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	69,8	69,8
H	11,6	11,8

d-1-Methyl-3-isopropylcyclohexan-3,8-diol schmilzt bei 64° und verdient insofern Interesse, als es das dem d- $\Delta^{2,8(9)}$ -m-Menthadien entsprechende *Metaterpin* darstellt.

Universität Göttingen und Manchester.

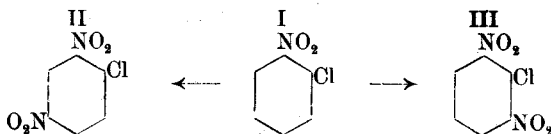
## Über 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und seine Umwandlungen;

von W. Borsche und D. Rantschegg.

[Mitteilung aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1910.)

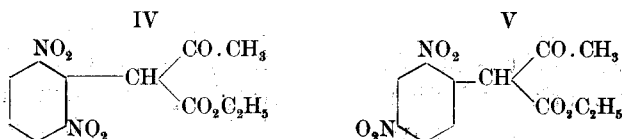
Bei der weiteren Nitrierung des o-Chlornitrobenzols (I) wird, wie man seit langem weiß, neben viel asymmetrischem (II) auch etwas vizinales (III) Dinitrochlorbenzol gebildet:





In reinem Zustande ist aber letzteres trotz der Angaben, die sich in der Literatur darüber finden, noch nicht isoliert worden, da es wegen seiner weitgehenden Ähnlichkeit mit der 1,3,4-Verbindung nicht völlig von ihr hat befreit werden können. Wir haben nun in der **Einwirkung** von Natriumacetessigester auf das bisher als einheitliches 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol betrachtete Gemisch der beiden Isomeren ein Verfahren gefunden, das dieses Ziel zu erreichen gestattet, und uns so das Material für die Untersuchung verschafft, über die wir im folgenden berichten wollen.

Die Beobachtung, von der wir ausgingen, machten wir, als wir im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung des einen von uns<sup>1)</sup>  *$\alpha$ -2,6-Dinitrophenylacetessigester* (IV)

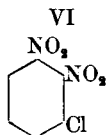


darstellen wollten und zu diesem Zweck „1,3-Dinitro-2-chlorbenzol“, dessen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften mit den Angaben von Jungfleisch<sup>2)</sup> übereinstimmten, in ätherischer Lösung mit Natriumacetessigester zusammenbrachten. Zu unserer Überraschung erhielten wir dabei als einziges Reaktionsprodukt  *$\alpha$ -2,4-Dinitrophenylacetessigester* (V), freilich nur etwa 75% der unter normalen Verhältnissen zu erwartenden Menge. Der Rest des angewandten Dinitrochlorbenzols steckte in dem von den alkalilöslichen Substanzen befreiten Äther, — unangegriffen, doch nicht unverändert: ursprünglich dicke Prismen vom Schmelzp. 39—40° bildend, krystallisierte es jetzt in langen dünnen Nadeln und verflüssigte sich bei 92°, war aber nach wie vor der Formel  $C_6H_3O_4N_2Cl$  entsprechend zusammengesetzt. Da die Schmelzpunkte der fünf bisher beschriebenen Dinitrochlorbenzole sämt-

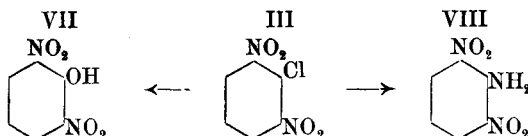
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 601 (1909).

<sup>2)</sup> Jahresbericht 1868, 345.

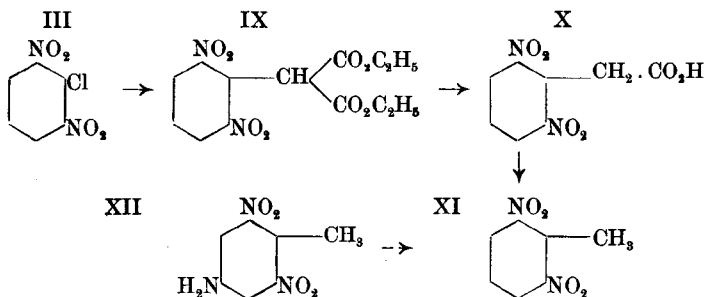
lich erheblich tiefer angegeben werden<sup>1)</sup>, glaubten wir zunächst, das vorläufig noch unbekannte 6. Isomere (VI)



unter den Händen zu haben. Bei genauerer Untersuchung erwies sich indessen die neue Verbindung als **reines 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol** (III), denn sie ließ sich durch Erwärmen mit zehnpromzentiger Natronlauge quantitativ in **1,3-Dinitro-2-oxybenzol** (VII),



durch alkoholisches Ammoniak in **2,6-Dinitroanilin** (VIII) verwandeln und über 2,6-Dinitrophenylmalonsäureester (IX) und 2,6-Dinitrophenylessigsäure (X) hinweg in **2,6-Dinitrotoluol** (XI) überführen, dessen Konstitution durch seine Beziehungen zum 2,6-Dinitro-4-amidotoluol (XII) sichergestellt ist:



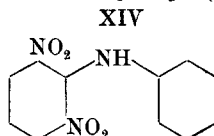
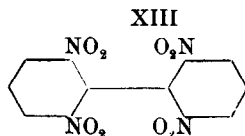
Das scheinbar *einheitliche* Präparat, von dem wir ausgegangen waren, war also in Wahrheit ein *Gemisch*, das auf drei Teile 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol nur einen Teil

<sup>1)</sup> 1,2-Dinitro-4-chlor-: etwa 40°.    1,3-Dinitro-2-chlor-: 42°.  
 1,4-Dinitro-2-chlor-:    60°.    1,3-Dinitro-4-chlor-: 50°.  
    1,3-Dinitro-5-chlor-: 59°.

der vizinalen Verbindung enthielt. Ganz ähnlich dürfte auch das „1,3-Dinitro-2-chlorbenzol“ von Jungfleisch zusammengesetzt gewesen sein. Die von ihm mitgeteilte merkwürdige Beobachtung, daß sich 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol in Berührung mit einem Krystall der asymmetrischen Verbindung in diese „umlagere“, wird damit in sehr einfacher Weise aufgeklärt.

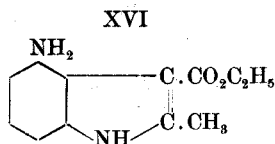
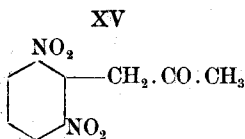
Es liegt nahe, die Indifferenz des 1,3-Dinitro-2-chlorbenzols gegen Natriumacetessigester, deren wir uns zu seiner Trennung vom 1,3,4-Derivat bedienten, auf sterische Verhältnisse zurückzuführen und als ihre Ursache die durch die Raumerfüllung der beiden o-ständigen Nitrogruppen bedingte geringere Beweglichkeit des Halogenatoms zu betrachten. Trifft diese Annahme zu, so gilt sie einstweilen doch nur für sein Verhalten gegen Natriumacetessigester. Bei den übrigen Umwandlungen, denen wir unser neues Dinitrochlorbenzol unterwarfen, zeigte es sich ähnlich reaktionsfähig wie sein seit langem bekanntes Isomeres. Wie dieses liefert es beim Erwärmen mit Natriumäthylat und Natriumphenolat *Äthyl- und Phenyl-dinitrophenyläther*, mit primären und sekundären Aminen die entsprechenden *Dinitroaniline*, mit Hydrazin *Dinitrophenylhydrazin*, mit Phenylhydrazin *Phenyl-nitropseudoazimidobenzol*, mit Pyridin *Dinitrophenylpyridiniumchlorid*. Nähere Angaben über alle diese Verbindungen finden sich weiter unten im experimentellen Teil unserer Arbeit.

Weniger glatt wie beim 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol verlief außer der Umsetzung mit Natriumacetessigester, auf die wir gleich noch ausführlicher zurückkommen, nur der Versuch, zwei Molekülen der Substanz durch Erhitzen mit Nitrobenzol und fein verteiltem Kupfer das Chlor zu entziehen und sie zu 2,6,2',6'-Tetranitrodiphenyl (XIII)



zu vereinigen. Es entstand zwar, aber die Ausbeute daran war gering; daneben hatte sich viel Harz und merkwürdigerweise auch eine beträchtliche Menge 2,6-Dinitrodiphenylamin (XIV) gebildet. Bei den Zersetzungs Vorgängen in der Schmelze war jedenfalls ein Teil des Nitrobenzols bis zu Anilin reduziert worden und dieses hatte dann in einer Art Ausweichreaktion mit dem Dinitrochlorbenzol reagiert.

Zwischen Natriumacetessigester und 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol schien nach unseren ersten Versuchen überhaupt keine nachweisbare Umsetzung einzutreten. Später fanden wir, daß sich doch eine solche vollzieht, nur außerordentlich viel langsamer wie bei der 1,3,4-Verbindung. Wenn man die Komponenten nicht 4 Stunden, sondern 4 Tage miteinander erwärmt, erhält man eine ganz befriedigende Ausbeute an  $\alpha$ -2,6-Dinitrophenylacetessigester (IV). Er besitzt in seinem Verhalten im allgemeinen große Ähnlichkeit mit dem o,p-nitrierten Ester und verwandelt sich wie dieser bei der Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure in Dinitrophenylaceton (XV).

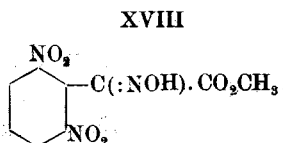
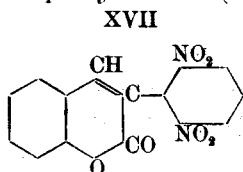


Auf der anderen Seite wird er weder durch Ammoniak noch durch Phenylhydrazin noch durch siedendes Anilin gespalten und durch Thiele-Dimrothsche Zinnchlorürlösung ausschließlich zu  $\alpha$ -Methyl-4-amido-indol- $\beta$ -carbon-säureäthylester (XVI) reduziert.<sup>1)</sup>

Sehr viel leichter wie mit Acetessigester läßt sich 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol mit Malonester zu 2,6-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester (IX) vereinigen, der uns vor allem wegen seines glatten Überganges in 2,6-Dinitrophenyl-

<sup>1)</sup> Über das abweichende Verhalten des  $\alpha$ -2,4-Dinitrophenylacetessigesters siehe Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 606 (1909) bzw. **37**, 4364 (1904).

essigsäure (X) interessierte. Wir haben ihren prächtig krystallisierenden Methylester ebenso wie den Methyl-ester der 2,4-Dinitrosäure<sup>1)</sup> durch Salicylaldehyd in *Dinitrophenylcumarin* (XVII),

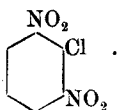


durch salpetrige Säure in 2,6-Dinitrophenylglyoximsäure-ester (XVIII) bzw. das entsprechende Benzisoxazol über-zuführen versucht, aber nur in ersterem Fall mit dem gewünschten Erfolg. Isoamylnitrit + Natriumäthylat wirkten nicht auf ihn ein, obgleich sie Mono-o-nitrophenyl-essigester ohne weiteres zum Glyoximsäureester oxydieren.<sup>2)</sup>

## Experimentelles.

### I. Darstellung und Eigenschaften des 1,3-Dinitro-2-chlorbenzols.

#### 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol,



In einem geräumigen Rundkolben werden 23 g Natrium-draht mit 900 ccm trockenem Äther übergossen, 130 g Acetessigester und, sobald dieser sich vollkommen in die Na-Verbindung verwandelt hat, 100 g technisches 1,3-Di-nitro-2-chlorbenzol<sup>3)</sup> hinzugefügt. Das Ganze wird 4 bis

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1310 (1909).

<sup>2)</sup> Ebenda, Seite 3596.

<sup>3)</sup> Das Präparat, das wir für unsere Versuche verwandten, war auf Veranlassung und unter Aufsicht von Herrn Dr. Th. Böcker in den Greppinwerken der „Aktiengesellschaft für Anilin-fabrikation“ gewonnen und uns auf seine Verwendung von der Direktion der Gesellschaft gütigst zur Verfügung gestellt. Wir möchten Herrn Dr. Böcker für das freundschaftliche Interesse, das er dem Fortgang und glücklichen Abschluß unserer Arbeit ent-gegenbrachte, hier nochmals unseren wärmsten Dank aussprechen.

5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann im Scheidetrichter so lange erst mit Wasser, dann mit zwei-prozentiger Natronlauge extrahiert, bis letztere sich kaum noch färbt. Aus den vereinigten alkalischen Auszügen fällt Salpetersäure rohen  $\alpha$ -2,4-Dinitrophenylacetessigester als bald erstarrendes Öl. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdestillieren des Äthers das unangegriffene 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol, das in heißem Alkohol gelöst und beim Erkalten desselben in feinen, gelben, vollkommen einheitlichen Nadeln erhalten wird. Es schmilzt bei 92°, sein Staub reizt stark zum Niesen und ruft auf empfindlichen Hautstellen ein lebhaftes Brennen und Jucken hervor. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 25% von unserem Ausgangsmaterial; ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_6H_3O_4N_2Cl$ :

0,1861 g gaben 0,2416  $CO_2$  und 0,0282  $H_2O$ .

0,1635 g „ 20 ccm Stickgas bei 13° und 738 mm Druck.

0,1950 g „ 0,1392 AgCl.

	Ber. für $C_6H_3O_4N_2Cl$	Gef.
C	35,54	35,40
H	1,49	1,69
N	13,85	13,90
Cl	17,50	17,64

Die Stellung der beiden Nitrogruppen zum Chlor ergibt sich aus dem Verhalten des Präparates gegen Natronlauge. Sie verwandelt es in der Wärme ziemlich leicht in das von Hübner und Schneider entdeckte

### 1,3-Dinitrophenol-2 (VII).<sup>1)</sup>

1,3-Dinitro-2-chlorbenzol wird vorsichtig mit zehnprozentiger Natronlauge gekocht, bis die rote Farbe der alkalischen Flüssigkeit nach braun umzuschlagen beginnt und dadurch den Anfang tiefergreifender Veränderungen anzeigt. Man läßt erkalten, dekantiert vom unangegriffenen Rest und behandelt diesen in derselben Weise so oft mit neuen Mengen Lauge, bis er vollkommen gelöst

<sup>1)</sup> Diese Annalen 167, 100 (1873).

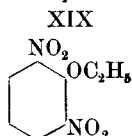
ist. Aus den vereinigten Auszügen wird das rohe Dinitrophenol durch Salpetersäure abgeschieden. Es krystallisiert aus heißem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in hellgelben Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 64°.

0,1645 g davon gaben 21,8 cem Stickgas bei 16° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_4O_5N_2$	Gef.
N	15,25	15,25

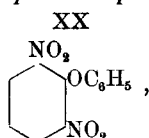
Mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat erwärmt liefert das neue Dinitrochlorbenzol

1,3-Dinitrophenetol-2.<sup>1)</sup>



Es scheidet sich aus der vom Kochsalz abfiltrierten Flüssigkeit bei freiwilligem Verdunsten in gelblichen bei 57—58° schmelzenden Krystallblättern ab.

1,3-Dinitrophenol-2-phenyläther,



entsteht unter denselben Bedingungen aus 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und Phenolnatrium. Er wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und bildet dann weiße Blätter vom Schmelzp. 99—100°.

0,1750 g gaben 0,3506  $CO_2$  und 0,0468  $H_2O$ .

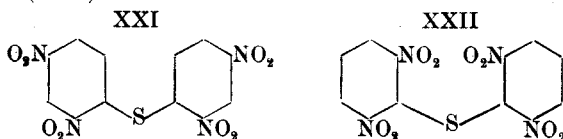
	Ber. für $C_{12}H_8O_5N_2$	Gef.
C	55,35	55,59
H	3,10	3,04

Nach den Beobachtungen von Beilstein und Kurbatow<sup>2)</sup> wird 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol durch Schwefel-

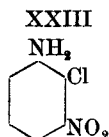
<sup>1)</sup> Salkowski, Diese Annalen 174, 273 (1874).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 197, 77 (1879).

ammonium nicht reduziert, sondern über das unbeständige 1,3-Dinitro-4-thiophenol hinweg in 1,3-Dinitrophenyl-4-sulfid (XXI)



verwandelt. Wir haben auf dieselbe Weise aus unserem Dinitrochlorbenzol das vierfach o-substituierte Isomere obiger Verbindung (XXII) darzustellen versucht, (bzw. 1,3-Dinitrothiophenol-2, da wir hofften, daß die Anhäufung von Nitrogruppen um das Schwefelatom der Sulfidbildung entgegenwirken würde,) aber vergeblich: es verhielt sich normal und gab ein Nitroamin, allerdings nicht das erwartete 3-Nitro-2-chloranilin



sondern eine chlorfreie Substanz, *m*-Nitroanilin.

Zur Ausführung des Versuches lösten wir 5 g 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol in 25 ccm Alkohol, ließen unter kräftigem Rühren schnell erkalten, fügten 5 ccm konzentrierte wäßrige Ammoniakflüssigkeit hinzu und sättigten ohne weitere Kühlung mit Schwefelwasserstoff. Dann wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, vom Schwefel abfiltriert, der Alkohol verdunstet und aus dem Rückstand das Reaktionsprodukt durch heiße verdünnte Salzsäure extrahiert. Es krystallisierte aus kochendem Wasser in flachen, orangegelben Nadeln und erwies sich durch Schmelzpunkt (113—114°) und Stickstoffgehalt als *m*-Nitroanilin:

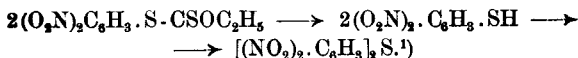
0,1196 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N            20,3	20,3

Das eben erwähnte *o,p,o',p'*-Tetranitrodiphenylsulfid kann, wie der eine von uns (B.) schon vor längerer Zeit

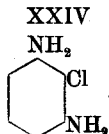


gelegentlich anderer Versuche gefunden hat, außerordentlich bequem auch aus 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol und Kaliumxanthogenat gewonnen werden, indem das primär gebildete *Dinitrophenylxanthogenat* sich unter den Bedingungen der Reaktion sogleich wieder folgendermaßen zersetzt:



Beim 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol versagt dieses Verfahren aber ebenso wie das von Beilstein und Kurbatow; es liefert neben einem braunen Harz ausschließlich 1,3-Dinitro-2-äthoxybenzol (XIX).

1,3-Diamido-2-chlorbenzol,



Trägt man 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol in einen Überschuß Thiele-Dimrothscher Zinnchlorürlösung ein, so wird es unter starker Erwärmung und vorübergehendem Auftreten einer dunkelroten Färbung vollkommen reduziert. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit silbergänzende Krystallblättchen ab, die eine Zinn-

<sup>1)</sup> 16 g Kaliumxanthogenat in 80 cem Alkohol werden heiß mit einer Lösung von 20 g 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol in 100 cem siedendem Alkohol vermischt. Unter lebhaftem Aufkochen und vorübergehender Rotfärbung scheidet sich das Sulfid mit Chlornatrium zusammen als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Man erwärmt zur Vollendung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbad, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther aus; Ausbeute an Rohprodukt 12 g. Aus siedender Essigsäure krystallisiert es in hellgelben Blättchen vom Schmelzpt. 193—194°.

0,1168 g gaben 0,1681 CO<sub>2</sub> und 0,0205 H<sub>2</sub>O.

0,1220 g „ 16,2 cem Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S	Gef.
C	39,32	39,25
H	1,65	1,96
N	15,33	13,58

doppelverbindung des 1,3-Diamido-2-chlorbenzols darzustellen scheinen. Ihre wäßrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Natronlauge übersättigt und wiederholt mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren des letzteren bleibt die Base als kaum gefärbte Krystallmasse vom Schmelzp.  $85-86^{\circ}$  zurück.

0,1611 g gaben 28,2 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 737 mm Druck.

Ber. für $C_6H_7N_3Cl$		Gef.
N	19,70	19,91

1, 3-Dibenzoyldiamido-2-chlorbenzol,  $C_6H_3Cl.(NH.CO.C_6H_5)_2$ , entsteht, wenn man die Base in Pyridin mit 2 Mol. Benzoylchlorid zusammenbringt. Es krystallisiert aus viel siedendem Alkohol in schönen gelblichweißen Nadeln und schmilzt bei  $196-197^{\circ}$ .

0,1810 g gaben 0,0742 AgCl.

Ber. für $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl$		Gef.
Cl	10,11	10,13

## II. Ersatz des Cl durch Stickstoff-Radikale.

### A) 2,6-Dinitroanilin (VIII).

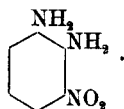
5 g Dinitrochlorbenzol werden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr einige Stunden auf  $120-130^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten findet man den Rohrinhalt zu einem Brei orangegelber flacher Nadeln erstarrt. Sie lösen sich wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol, schmelzen nach dem Umkrystallisieren daraus bei  $138-139^{\circ}$  und haben Eigenschaften und Zusammensetzung des bereits bekannten 2,6-Dinitroanilins:

0,1669 g gaben 0,2397  $CO_2$  und 0,0467  $H_2O$ .

Ber. für $C_6H_5O_4N_3$		Gef.
C	39,31	39,17
H	2,75	3,13

Die Ausbeute daran war quantitativ, irgend ein Nebenprodukt nicht nachweisbar.

## 1,2-Diamido-3-nitrobenzol (XXV),



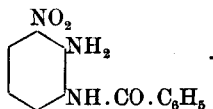
Man verteilt 2,6-Dinitroanilin in der zwanzigfachen Menge Alkohol möglichst fein, setzt auf je 1 g 1 ccm konzentriertes wäßriges Ammoniak hinzu, und sättigt ohne Kühlung mit Schwefelwasserstoff. Man erhält so eine klare dunkelrote Lösung, die man noch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und dann in üblicher Weise weiter verarbeitet. Das Diamin ist in Wasser nur wenig löslich, auch in der Wärme. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in dunkelroten Nadeln vom Schmelzp. 158—159°.

0,1760 g gaben 43,6 ccm Stickgas bei 18° und 728 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_7O_2N_2$	Gef.
N	27,50	27,26

In Pyridin mit der molekularen Menge Benzoylchlorid zusammengebracht gibt o-Nitro-o-phenylendiamin ein normales *Benzoat*, wahrscheinlich

## XXVI



Dasselbe scheidet sich aus heißem Alkohol in dunkelgelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzp. 206° ab.

0,1608 g gaben 0,3590  $CO_2$  und 0,0646  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_3N_2$	Gef.
C	60,65	60,89
H	4,31	4,49

Zum Übergang in  $\mu$ -Phenyl-o-nitrobenzimidazol, das wir eigentlich statt seiner erwartet hatten, scheint es keine große Neigung zu haben. Denn nach eintägigem Trocknen bei 140° war seine Zusammensetzung unverändert:

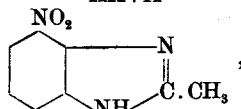
0,1842 g gaben 0,4112 CO<sub>2</sub> und 0,0668 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>		Gef.
C	60,65	60,88
H	4,31	4,06

während es sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt alsbald vollkommen zersetzte.

*μ-Methyl-o-nitrobenzimidazol,*

XXVII



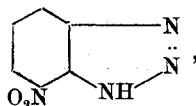
entsteht, wenn man 1,2-Diamido-3-nitrobenzol mehrere Stunden mit der fünffachen Menge Acetanhydrid kocht und dann in Wasser gießt. Aus der eingedampften Flüssigkeit scheidet es sich nach einiger Zeit in derben, gelblichen Nadeln aus; es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol bei 217°.

0,1484 g gaben 0,2970 CO<sub>2</sub> und 0,0548 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>		Gef.
C	54,24	54,58
H	3,95	4,13

*o-Nitroazimidobenzol,*

XXVIII



bildet sich, wenn man 1 g Diamin in 28 ccm Wasser + 2 ccm rauchender Salzsäure löst und unter Eiskühlung die berechnete Menge Nitritlösung zufließen läßt. Die Mischung erstarrt fast momentan zu einem dünnen Brei weißlicher Nadelchen, die sich, mit ziemlich wenig siedendem Alkohol aufgenommen, in derbe, bräunlich gefärbte, stark glänzende Kryställchen verwandeln. Sie zersetzen sich bei 230°.

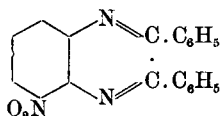
0,1582 g gaben 0,2560 CO<sub>2</sub> und 0,0386 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>		Gef.
C	43,85	44,13
H	2,46	2,73

Schließlich läßt sich unsere Base als o-Diamin auch mit o-Diketonen zu bicyclischen Verbindungen vereinigen: Als wir 0,8 g davon mit 0,9 g Benzil und 20 ccm Alkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade digerierten, krystallisierten aus dem erkaltenden Reaktionsgemisch dunkelgelbe glänzende Nadeln von

*α,β-Diphenyl-o-nitrochinoxalin,*

XXIX



Von siedendem Alkohol wird es nur schwierig, von Chloroform dagegen sehr leicht aufgenommen; es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung beider bei 169—170°. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blutroter Farbe, um es beim Verdünnen in gelben Krystallflocken unverändert wieder abzuscheiden.

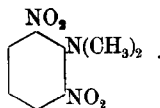
0,1676 g gaben 0,4508 CO<sub>2</sub> und 0,0566 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	73,34	73,36
H	4,00	3,78

Ebenso glatt wie mit Ammoniak reagiert 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol mit Dimethylamin und mit Piperidin. Ersteres, das in 33prozentiger wäßriger Lösung zur Anwendung kam (5 g davon auf 4 g der Halogenverbindung und 10 ccm Alkohol), ergibt

## B) 2,6-Dinitrodimethylanilin,

XXX



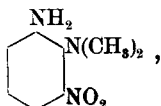
Es ist leicht löslich in Alkohol und krystallisiert daraus auf vorsichtigen Wasserzusatz in haarfeinen orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 78°.

0,1736 g gaben 30,6 ccm Stickgas bei 15° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9O_4N_3$	Gef.
N	19,94	19,82

*1-Amido-2-dimethylamido-3-nitrobenzol,*

XXXI



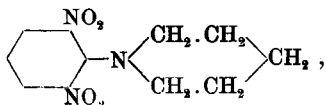
entsteht aus 2,6-Dinitrodimethylanilin durch Schwefelammonium. Wir erhielten es in freiem Zustande nur als dunkelrote, zähflüssige Masse, konnten es aber als *Benzoylderivat* rein und in fester Form zur Analyse bringen. Letzteres wurde nach dem Einhornschen Verfahren aus dem rohen Diamin gewonnen; es kristallisiert aus Alkohol in gelben, stark lichtbrechenden Nadeln und verflüssigt sich bei 114°.

0,2024 g gaben 0,4700  $CO_2$  und 0,1030  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	63,10	63,33
H	5,30	5,69

C) *N-2,6-Dinitrophenyl-piperidin,*

XXXII



entsteht, wenn man 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol (4 g) und Piperidin (4 g) in Alkohol (10 ccm) miteinander reagieren läßt. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol und kristallisiert aus heißem in langen, spröden, mattgelben Nadeln vom Schmelzp. 106—107°.

0,1616 g gaben 24,9 ccm Stickgas bei 18° und 728 mm Druck.

	Ber. $C_{11}H_{13}O_4N_3$	Gef.
N	16,77	16,96

Als Ausgangsmaterial für einige weitere Versuche auf diesem Gebiet diene uns

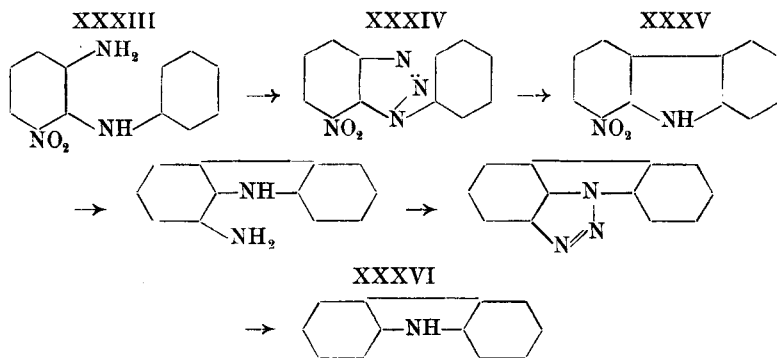
## D) 2,6-Dinitrodiphenylamin (XIV).

Es scheidet sich als schweres, dunkelrotes, beim Erkalten erstarrendes Öl ab, wenn man 12 g 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol mit 50 ccm Alkohol, 6 g Anilin und 12 g krystallisiertem Natriumacetat einige Stunden auf dem Wasserbade kocht. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisiert es in schönen leuchtend orangeroten Blättern vom Schmelzp. 107—108°. Die Ausbeute daran ist vorzüglich.

0,1453 g gaben 0,2952 CO<sub>2</sub> und 0,0469 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	55,58	55,41
H	3,49	3,61

Durch Schwefelnatrium oder besser Schwefelammonium wird es zu 2-Amido-6-nitro-diphenylamin (XXXIII) reduziert, das wir über die Azimidoverbindung (XXXIV) hinweg in 4-Nitrocarbazol<sup>1)</sup> (XXXV) und durch Wiederholung der ganzen Reaktionsfolge wenn möglich in das eigentümliche Vierringsystem (XXXVI) („Carbazolén“) verwandeln wollten:



Vorläufig sind wir aber auf diesem Wege nur bis zum N-Phenyl-o-nitroazimidobenzol (XXXIV) gelangt. Der Weiterführung unserer Versuche stellten sich experimentelle Schwierigkeiten entgegen, die zu überwinden uns

<sup>1)</sup> Die Stellung der Nitrogruppe ist angegeben nach der diese Annalen 377, 77 vorgeschlagenen Bezifferung.

mehr Ausgangsmaterial gekostet haben würde, als wir im Augenblick dafür verwenden konnten.

*2-Amido-6-nitrodiphenylamin* (XXXIII)

wird durch Schwefelammonium aus der Dinitroverbindung in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhalten, durch Schwefelnatrium in erheblich geringerer Menge und stark durch krystallisationshindernde Nebenprodukte verunreinigt. Es setzt sich aus seiner Lösung in siedendem Alkohol in derben, fast schwarzen Krystallen ab, die grünen Oberflächenreflex zeigen und zerrieben ein dunkelrotes Pulver geben; ihr Schmelzpunkt liegt bei 101°.

0,1300 g gaben 0,2982 CO<sub>2</sub> und 0,0582 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	62,82	62,58
H	4,88	5,01

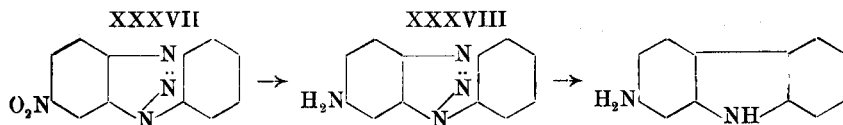
*N-Phenyl-o-nitro-azimidobenzol* (XXXIV).

2,3 g Amidonitrodiphenylamin in 70 ccm Alkohol + 2 ccm rauchender Salzsäure werden bei 0° mit 0,7 g Nitrit diazotiert. Dabei scheidet sich die Hauptmenge des Azimidokörpers fast momentan in feinen gelblichen Nadelchen aus; der Rest wird aus dem Filtrat von diesen durch Wasser ausgefällt. Aus Alkohol krystallisiert er in hellgelben, bei 152–153° schmelzenden Nadeln.

0,1092 g gaben 0,2408 CO<sub>2</sub> und 0,0352 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	59,94	60,13
H	3,35	3,59

Da wir unser Phenylnitroazimidobenzol durch einfaches Erhitzen ebensowenig in ein Nitrocarbazol überführen konnten, wie Ullmann das m-nitrierte Isomere (XXXVII),

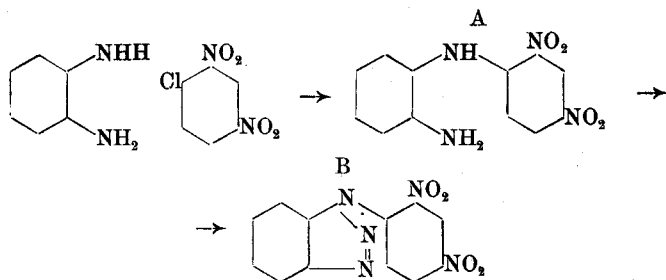


letzteres aber nach der Reduktion zum Amin (XXXVIII)



glatt in der gewünschten Weise reagiert hatte<sup>1)</sup>, sahen wir uns veranlaßt, auch unser Produkt zunächst zu reduzieren. 7,2 g davon wurden mit 150 ccm Alkohol, 25 ccm rauchender Salzsäure und 25 g Zinnchlorür zwei

<sup>1)</sup> Diese Annalen 332, 97 (1904). Um zu ermitteln, ob die Carbazolbildung auch dann ausbleibt, wenn die Nitrogruppen nicht im Phenylen-, sondern im Phenylrest sich befinden, habe ich gelegentlich das bisher noch nicht bekannte *N*-2,4-Dinitrophenylazimidobenzol (B) auf sein Verhalten bei hohen Temperaturen untersucht. Zu seiner Darstellung ging ich aus vom 2-Amido-2',4'-dinitrodiphenylamin (A), das unschwer gewonnen werden kann, indem man o-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung mit 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol und Natriumacetat erhitzt:



Es krystallisiert aus Alkohol in feinen orangefarbenen Nadeln und schmilzt bei 150—151°.

0,2154 g gaben 0,4168 CO<sub>2</sub> und 0,0727 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

		Gef.
C	52,51	52,27
H	3,67	3,78

Sein Chlorhydrat setzt sich aus heißer verdünnter Salzsäure in prachtvollen gelben Blättern ab, die sich, in der fünfzigfachen Menge Alkohol gelöst, auf Zusatz von Natriumnitrit in das gesuchte Dinitrophenyl-azimidobenzol verwandeln.

0,1969 g gaben 43,6 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

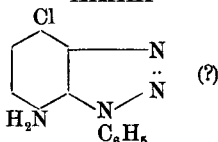
Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>

		Gef.
N	24,61	24,51

Dieses krystallisiert aus heißer Essigsäure in breiten, gelblichen Nadeln, schmilzt bei 186—187° und verändert sich bei weiterem Erhitzen zunächst nicht merklich, verpufft dann aber ganz plötzlich unter Feuererscheinung und starker Rußentwicklung; irgendwelche auf die Bildung von Dinitrocarbazol deutende Erscheinungen habe ich dabei nicht beobachtet. Borsche.

Stunden auf dem Wasserbad digeriert; darauf wurde der Alkohol fortgekocht und der Rückstand in überschüssige starke Natronlauge eingetragen. Es fiel ein grünliches Öl aus, das bald erstarrte und sich als ein Gemisch zweier Substanzen erwies. Aus seiner Lösung in heißem Alkohol setzten sich beim Erkalten schöne hellgrüne Nadeln vom Schmelzp.  $211^{\circ}$  ab, die nur von konzentrierten Mineralsäuren gelöst, beim Verdünnen derselben aber unverändert wieder abgeschieden wurden. Der qualitative Befund und eine Stickstoffbestimmung zeigten uns, daß in ihnen ein *gechlortes N-Phenyl-o-amido-azimidobenzol*

XXXIX



vorlag:

0,1085 g gaben 22,7 ccm Stickgas bei  $23^{\circ}$  und 752 mm Druck.

Ber. für  $C_{13}H_9N_4Cl$

Gef.

N

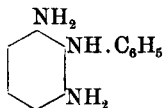
22,95

23,20

Aus den alkoholischen Mutterlaugen davon fällte Wasser ein weißes Pulver, das ziemlich reichlich von heißem Wasser, spielend leicht von Alkohol und von verdünnter Salzsäure aufgenommen wurde, um  $140^{\circ}$  schmolz und annähernd die Zusammensetzung des erwarteten *N-Phenyl-o-amido-azimidobenzols* hatte. Leider war aber seine Krystallisationsfähigkeit und die Ausbeute daran so gering, daß wir auf seine Darstellung in reiner Form einstweilen verzichten mußten.

*2,6-Diamido-diphenylamin,*

XL



entsteht, wenn man 2,6-Dinitro-diphenylamin nach dem Verfahren von Nietzki und Almenröder<sup>1)</sup> mit Eisen

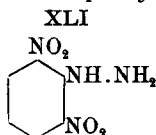
<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2970 (1895).

und verdünnter Salzsäure reduziert. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser und Ligroin. Aus Äther + Ligroin krystallisiert es in farblosen Prismen, die sich an der Luft schnell bräunen und bei  $178^{\circ}$  schmelzen.

0,1524 g gaben 0,4048 g  $\text{CO}_2$  und 0,0906 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$	Gef.
C	72,28	72,44
H	6,58	6,65

E) 2,6-Dinitrophenylhydrazin,



10 g 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol werden in 100 ccm heißem Alkohol gelöst und 10 g käufliche 50prozentige Hydrazinhydratlösung hinzugefügt. Die Mischung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei roter Krystalle, wird aber trotzdem zur Vollendung der Reaktion zweckmäßig noch einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das rohe Hydrazin, das sich beim Erkalten bis auf einen ganz geringen Rest abscheidet<sup>1)</sup>, wird mit etwa 150 ccm n-Salzsäure aufgeköcht. Es löst sich darin fast ohne Rückstand; aus der filtrierten Flüssigkeit setzt sich das *Chlorhydrat* in prächtigen zinnoberroten Nadeln ab. Aus diesem erhält man die freie Base, wenn man es in lauwarmen Wasser suspendiert und Ammoniak hinzufügt — ein Überschuß von letzterem ist möglichst zu vermeiden, da er das Hydrazin in Nitrobenzazimidol verwandelt, s. unten —, in orangeroten Flocken, die sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in rote, bei  $144$ — $145^{\circ}$  schmelzende Nadeln verwandeln.

0,1650 g gaben 43,0 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 740 mm Druck.

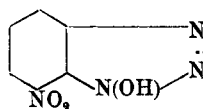
	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_4$	Gef.
N	29,51	29,29

<sup>1)</sup> Außerdem enthält die alkoholische Mutterlauge noch etwas Nitrobenzazimidol und unangegriffenes Dinitrochlorbenzol.

2,6-Dinitrophenylhydrazin löst sich in überschüssigem Alkali (wir wandten auf 1 g 25 ccm vierprozentige Natronlauge an) schon in der Kälte, in wäßrigem Ammoniak erst bei gelindem Erwärmen mit dunkelrotbrauner Farbe, die sich aber nach einigen Augenblicken wieder aufhellt. Aus der natronalkalischen Flüssigkeit scheiden sich dabei unter schwacher Gasentwicklung rotgelbe Flocken ab, im wesentlichen *o*-Nitrobenzazimidolnatrium, das beim Auswaschen der abfiltrierten Substanz wieder in Lösung geht. Ungelöst bleibt nur eine geringe zu näherer Untersuchung nicht ausreichende Quantität eines gelblichen Krystallpulvers, das von Alkohol auch in der Siedehitze nur schwer, dagegen leicht von heißer Essigsäure aufgenommen wird und daraus in gelben Flocken vom Schmelzp. 145° krystallisiert.

*o*-Nitrobenzazimidol,

XLII



Die Waschwässer, mit dem natronalkalischen ersten Filtrat vereinigt und mit Salpetersäure übersättigt, scheiden nach einigen Minuten reichlich glänzende Krystallblättchen von *o*-Nitrobenzazimidol aus. Durch Ammoniak, mit dem es ein in prächtigen, dunkelroten Nadeln krystallisierendes Salz bildet, wird letzteres als einziges Reaktionsprodukt erhalten. Es löst sich wenig in heißem Wasser, reichlich in verdünntem Alkohol; beim Erkalten setzt es sich aus diesen Lösungen in orangefarbenen gezähnten Spießen ab, die bei 229° unter Feuererscheinung und starker Rauchentwicklung verpuffen. Sie enthielten nach eintägigem Verweilen im Vakuumexsiccator noch 1 Mol. Wasser:

0,1618 g gaben 0,2190 CO<sub>2</sub> und 0,0474 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	36,33	36,91
H	3,05	3,28

Das Wasser konnte erst durch mehrstündiges Trocknen bei 140° völlig entfernt werden:

0,1692 g gaben 0,2500 CO<sub>2</sub> und 0,0340 H<sub>2</sub>O.

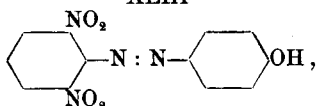
	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	39,96	40,30
H	2,24	2,25

Die Farbe der Krystalle verwandelte sich dabei in ein mattes Gelb.

Ebenso wie 2,4-Dinitrophenylhydrazin<sup>1)</sup> kondensiert sich die 2,6-Verbindung in schwach salzsaurer Lösung mit Chinonen und Chinonoximen zu Oxyazokörpern bzw. Chinonoximhydrazonen.

2,6-Dinitro-4'-oxyazobenzol,

XLIII



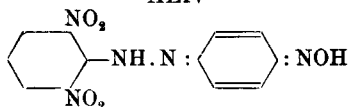
entsteht aus 1,2 g 2,6-Dinitrophenylhydrazinchlorhydrat und 0,55 g Benzochinon in 40 ccm Alkohol. Es wird nach eintägigem Stehen durch Wasser aus dem Reaktionsgemisch gefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in braungelben Nadeln erhalten, schmilzt bei 172° und löst sich mit dunkelroter Farbe in Natronlauge.

0,1384 g gaben 0,2538 CO<sub>2</sub> und 0,0396 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	49,96	50,01
H	2,80	3,20

Chinonoxim-2,6-dinitrophenylhydrazon

XLIV



entsteht in derselben Weise aus Chinonoxim als braunes Krystallpulver, das sich nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther bei 230° zersetzt.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Annalen 357, 171 (1907).

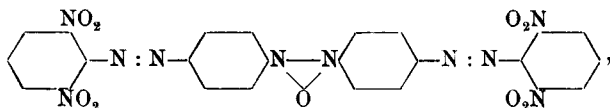
0,1027 g gaben 21,2 ccm Stickgas bei 16° und 738 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_9O_5N_5$	Gef.
N	23,13
	23,22

In verdünnter Natronlauge gelöst verwandelt es sich rasch in das bei 255—256° schmelzende

**4,4'-Di-(2,6-dinitrobenzol-azo-)azoxybenzol,**

XLV

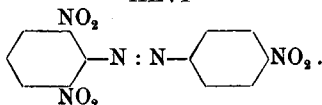


leuchtend orangegelbe mikroskopische Nadelchen, äußerst schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien.

Kocht man Chinonoxim-2,6-dinitrophenylhydrazon einige Minuten mit der 20 fachen Menge einer Mischung aus 4 Vol. Eisessig und 1 Vol. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), so wird es fast vollkommen oxydiert zu:

**2,6,4'-Trinitroazobenzol,**

XLVI

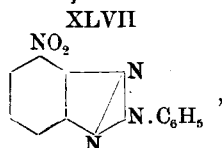


Man filtriert heiß von etwas nebenher entstandener Azoxyverbindung ab und verdünnt mit Wasser, worauf die Azoverbindung nach einiger Zeit auszukrystallisieren beginnt. Sie löst sich nur sehr schwer in Alkohol und Äther, leicht in Essigsäure, Essigester und Chloroform. Aus letzterem erhält man sie nach Zusatz von Alkohol in feinen rotgelben Nadeln vom Schmelzp. 168°.

0,1344 g gaben 0,2248  $CO_2$  und 0,0248  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{12}H_7O_6N_5$	Gef.
C	45,39	45,63
H	2,22	2,06

## F) 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol und Phenylhydrazin:

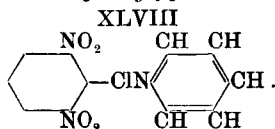
*N*-Phenyl-o-nitropseudoazimidobenzol,

krystallisiert, wenn man 2 g Dinitrochlorbenzol in 25 ccm Alkohol mit 2 g Phenylhydrazin und 1 g kryst. Natriumacetat erhitzt, größtenteils schon während des Erwärmens aus. Aus heißem Alkohol kommt es in seidenglänzenden gelben Nadeln vom Schmelzp.  $160^{\circ}$  heraus.

0,1611 g gaben 0,3526  $\text{CO}_2$  und 0,0525  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4$	Gef.
C	59,94	59,71
H	3,35	3,64

## G) 2,6-Dinitrophenylpyridiniumchlorid,



Ein Gemisch aus gleichen Gewichtsmengen Dinitrochlorbenzol und Pyridin schmilzt auf dem Wasserbad zunächst zusammen, erstarrt aber nach einigen Augenblicken zu einer krystallinischen Masse, die durch Verreiben und Auswaschen mit Äther von unverbrauchtem Pyridin befreit und danach in heißem Alkohol gelöst wird. Er scheidet sie beim Erkalten in schönen, beinahe farblosen Nadeln wieder ab, die sich bei  $201^{\circ}$  verflüssigen.

0,1146 g gaben 15,7 ccm Stickgas bei  $22^{\circ}$  und 748 mm Druck.

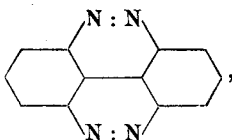
	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$	Gef.
N	14,95	15,19

Die wäßrige Lösung des Chlorids gibt mit Natriumcarbonat einen dunkelroten Niederschlag, den wir aber nicht näher untersucht haben.

## III. Ersatz des Cl durch Kohlenstoffradikale.

## A) 2,6,2',6'-Tetranitrodiphenyl (XIII).

Da 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol für sich mit fein vertheiltem Kupfer verschmolzen explosionsartig heftig reagiert und vollkommen verkohlt, verfahren wir, um 2 Mol. davon zum Diphenylderivat zusammenzuschweißen, nach der Vorschrift, die Ullmann und Bielecki für die Darstellung von 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl aus 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol veröffentlicht haben.<sup>1)</sup> Wir kochten 10 g unseres Ausgangsmaterials 2 Stunden mit 30 ccm Nitrobenzol und trugen während dieser Zeit 10 g Kupferbronze in kleinen Portionen ein. Dann ließen wir etwas abkühlen, verdünnten mit heißem Alkohol, saugten ab und entfernten Alkohol und Nitrobenzol im Dampfstrom. Dabei blieb ein dunkelgefärbtes Harz zurück, das im wesentlichen aus 2,6-Dinitrodiphenylamin und 2,6,2',6'-Tetranitrodiphenyl bestand. Aus seiner alkoholischen Lösung krystallisierte zunächst letzteres, leider in so geringer Menge, daß wir unseren Plan, von ihm aus zum *tetracyclischen Analogon des Phenazons*,



zu gelangen, einstweilen aufgeben mußten. Es bildet nach dem Umlösen aus Eisessig gelbliche, feine Nadeln vom Schmelzp. 217—218°.

0,1550 g gaben 0,2435 CO<sub>2</sub> und 0,0263 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	43,10	42,84
H	1,81	1,89

Die alkoholischen Mutterlaugen vom Tetranitrodiphenyl lieferten beim Verdunsten reichlich das schon weiter oben beschriebene 2,6-Dinitrodiphenylamin (XIV) in roten Nadeln vom Schmelzp. 107°:

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2177 (1901).



0,1526 g gaben 0,3100 CO<sub>2</sub> und 0,0479 H<sub>2</sub>O.

0,1406 g „ 21,5 ccm Stickgas bei 28° und 751 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	55,58	55,40
H	3,49	3,51
N	16,22	16,40

B) *α*-2,6-Dinitrophenyl-acetessigester und  
2,6-Dinitrophenylaceton.

*α*-2,6-Dinitrophenylacetessigsäure-äthylester (IV) wird aus 2 Mol. Natracetessigester und 1 Mol. 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol in genau derselben Weise wie die 2,4-nitrierte Verbindung dargestellt,<sup>1)</sup> nur muß man, um die Umsetzung zu Ende zu führen, in diesem Fall das Reaktionsgemisch sehr viel länger erhitzen. Nach viertägiger Einwirkung erhielten wir jedoch aus 15 g Dinitrochlorbenzol etwa 20 g Dinitrophenylacetessigester, also 90 Proz. der theoretisch möglichen Menge.

Beim Ansäuern seiner dunkelrot gefärbten alkalischen Lösung scheidet sich der Ester zunächst als schweres, gelbes Öl aus, das aber bald erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet er derbe, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 90°.

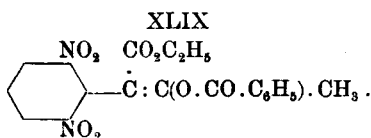
0,1663 g gaben 0,2956 CO<sub>2</sub> und 0,0644 H<sub>2</sub>O.

0,1485 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 12° und 753 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	48,62	48,33
H	4,08	4,34
N	9,50	9,70

Eine gesättigte Lösung des Esters in Äther färbt sich beim Einleiten von Ammoniakgas dunkelrot und erstarrt bald zu einem Brei roter Krystallblättchen; sie sind aber sehr unbeständig und geben langsam schon bei Zimmertemperatur, schneller beim Erwärmen, alles NH<sub>3</sub> unter Rückbildung des Esters wieder ab. Mit den berechneten Mengen Natriumäthylat und Benzoylchlorid liefert sie ein *O*-Benzoat,

<sup>1)</sup> Näheres siehe Ber. d. d. chem. Ges. 42, 602 (1909).



Es krystallisiert aus Alkohol in derben, gelblichen Krystallen, die bei 130—131° schmelzen und in konz. Schwefelsäure gelöst auf Wasserzusatz in Benzoesäure, Alkohol, CO<sub>2</sub> und 2,6-Dinitrophenylaceton zerfallen.

0,1651 g gaben 0,3441 CO<sub>2</sub> und 0,0640 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	56,97	56,84
H	4,03	4,33

Durch Phenylhydrazin wird der Ester weder in ätherischer noch in alkoholischer Lösung verändert.

*α-Methyl-4-amido-indol-β-carbonsäure-äthylester* (XVI).

6 g α-2,6-Dinitrophenylacetessigester werden portionsweise in etwas mehr als die berechnete Menge Thiele-Dimrothscher Zinnchlorürlösung eingetragen und dabei einer allzu starken Temperaturerhöhung durch Kühlen vorgebeugt. Nach kurzer Zeit fällt eine Zinndoppelverbindung des Reduktionsproduktes aus; man saugt sie ab, entzinnt und dampft im Kohlensäurestrom ein, bis das Chlorhydrat der neuen Base auszukrystallisieren beginnt. Es wird am besten durch Natriumacetat zerlegt, da der Ester in alkalischer Lösung gegen oxydierende Einflüsse äußerst empfindlich ist. Aus Alkohol erhält man ihn in farblosen Blättern, die sich beim Liegen an der Luft schnell dunkelgrün färben und bei 148° schmelzen.

0,1734 g gaben 0,4187 CO<sub>2</sub> und 0,0971 H<sub>2</sub>O.

0,1672 g „ 18,6 ccm Stickgas bei 18° und 752 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	66,06	65,85
H	6,47	6,26
N	12,85	12,65

Löst man α-2,6-Dinitrophenylacetessigester unter gelindem Erwärmen in konz. Schwefelsäure und versetzt vorsichtig, aber ohne zu kühlen, mit Wasser, so verwandelt er sich unter lebhafter CO<sub>2</sub>-Entwicklung in

## 2,6-Dinitrophenylaceton (XV).

Es wird durch Eiswasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert und bildet dann lange, gelbliche, bei 106—107° schmelzende Nadeln.

0,1619 g gaben 0,2864 CO<sub>2</sub> und 0,0586 H<sub>2</sub>O.

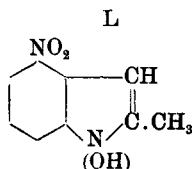
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	48,18	48,24
H	3,77	4,04

2,6-Dinitrophenylaceton wird, unter denselben Bedingungen wie die 2,4-Verbindung mit Diazobenzol zusammengebracht, unverändert zurückgewonnen, dagegen vereinigt es sich wie diese mit Phenylhydrazin zu einem *Phenylhydrazon*, das aus Alkohol in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 112° krystallisiert und sich in Alkali mit tieferblauer Farbe löst.

0,1683 g gaben 26,5 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
N	17,87	17,73

Als bemerkenswert erwähnen wir endlich noch, daß bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf das Dinitroketon nicht das erwartete  $\alpha$ -Methyl-4-nitroindol, sondern eine sauerstoffreichere Verbindung entsteht. Die Reduktion greift zwar wie üblich an der o-ständigen NO<sub>2</sub>-Gruppe an, wird aber durch Ringschluß beim Hydroxylamin festgehalten und führt zum

 *$\alpha$ -Methyl-4-nitro-N-oxyindol,*

Man erhält es, wenn man 2 g Dinitrophenylaceton in 25 ccm Alkohol + 2 ccm konz. Ammoniak löst, mit Schwefelwasserstoff sättigt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Dann läßt man erkalten, fällt mit Wasser aus, extrahiert den Niederschlag mit Ammo-

niakwasser und scheidet nach dem Abfiltrieren des Ungelösten das Indol durch verdünnte Salzsäure wieder ab. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in orangeroten Nadeln und schmilzt bei 186—187°. Die Ausbeute daran beträgt etwa 75 Proz. der theoretischen.

0,1662 g gaben 0,3436 CO<sub>2</sub> und 0,0676 H<sub>2</sub>O.

0,1614 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 18° und 754 mm Druck.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	56,22	56,88
H	4,16	4,54
N	14,61	14,69

*α-Methyl-4-nitro-N-methoxy-indol.*

Erwärmt man 1,9 g obiger Verbindung einige Stunden mit 20 ccm Methylalkohol, 0,23 g Natrium und 2 g Jodmethyl, so geht die dunkelrote Farbe des Gemisches allmählich in Grün über. Beim Erkalten setzen sich fast 2 g grünlichgelber Nadeln daraus ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 91—92° schmelzen.

0,1651 g gaben 0,3549 CO<sub>2</sub> und 0,0686 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	58,25	58,68
H	4,88	4,64

C) *2,6-Dinitrophenylmalonsäureester und 2,6-Dinitrophenylessigsäure.*

*2,6-Dinitrophenylmalonsäurediäthylester (IX).*

16 g Malonester werden in 150 ccm Äther mit 2,3 g Natriumdraht umgesetzt. Darauf fügt man eine ätherische Lösung von 10 g 1,3-Dinitro-2-chlorbenzol hinzu, digeriert einen halben Tag auf dem Wasserbade und entzieht nach dem Erkalten dem Reaktionsgemisch den Dinitrophenylmalonester durch Ausschütteln erst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge. Aus dem alkalischen Extrakt scheidet sich gewöhnlich die Natriumverbindung des Esters in schwarzen, stark glänzenden Krystallen ab, die man durch Wasserzusatz wieder in Lösung

bringt. Aus dieser fällt Salpetersäure den freien Ester als schweres, dunkelgelbes Öl, das bald erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet er derbe, gelbliche Krystalle, die bei 54—55° schmelzen. Die Ausbeute daran entspricht nahezu der theoretischen.

0,1648 g gaben 0,2882 CO<sub>2</sub> und 0,0662 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	47,82	47,74
H	4,32	4,49

### 2,6-Dinitrophenyllessigsäure (X).

10 g Dinitrophenylmalonsäureester werden mit 30 ccm Eisessig, 5 ccm Wasser und 5 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stunden über freier Flamme gekocht. Die Mischung färbt sich dabei dunkelbraun, fast schwarz, trotzdem ist die beim Erkalten auskrystallisierende Dinitrophenyllessigsäure kaum gefärbt. Sie wird scharf abgesaugt, mit etwas kalter Essigsäure ausgewaschen und aus heißer umkrystallisiert, und bildet dann gelbliche Blätter die bei 201—202° schmelzen und dabei unter Verlust von Kohlensäure in 2,6-Dinitrophenol übergehen. Heißes Wasser löst sie nur schwer und scheidet sie in feinen Nadeln wieder ab.

0,1652 g gaben 0,2571 CO<sub>2</sub> und 0,0439 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	42,45	42,44
H	2,67	2,97

2,6-Dinitrophenyllessigsäuremethylester. 10 g Säure werden mit 30 ccm Methylalkohol und 2 ccm Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Man fällt durch Wasser und krystallisiert nach dem Erstarren aus Methylalkohol um. Dabei resultieren gelbliche, klare Krystalle vom Schmelzp. 57°.

0,1464 g gaben 0,2402 CO<sub>2</sub> und 0,0446 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	44,97	44,74
H	3,36	3,33

Erwärmt man 2,5 g davon mit 1,3 g Salicylaldehyd

und zwei Tropfen Piperidin auf etwa 150°, so entsteht unter lebhafter Reaktion

*α-2,6-Dinitrophenylcumarin* (XVII).

Äußerst schwer löslich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; aus siedender Essigsäure scheidet es sich als gelblichweißes Krystallpulver vom Schmelzp. 233—234° ab.

0,0958 g gaben 0,2019 CO<sub>2</sub> und 0,0244 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	57,67	57,47
H	2,58	2,86

## Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle; von O. Wallach.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

[Abhandlung CIII.]

(Eingelaufen am 16. Januar 1911.)

### Untersuchungen in der Fenchonreihe.<sup>1)</sup>

#### 1. Über den Kohlenwasserstoff C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> aus Fencholsäure.

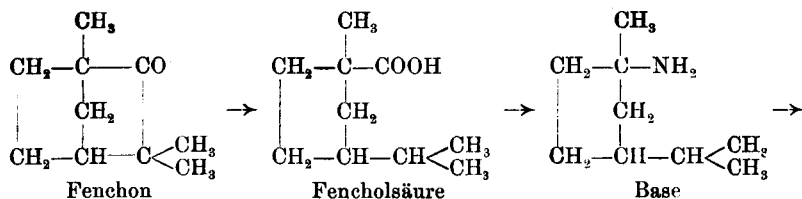
In der letzten Mitteilung<sup>2)</sup> über die Verbindungen der Fenchonreihe ist die glatte Überführbarkeit des

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: Diese Annalen 259, 324 (1890); 263, 129 (1891); 269, 326, 358, 369 (1891); 272, 102 (1892); 275, 157 (1893); 284, 324 (1895); 300, 294 (1898); 302, 371 (1898); 315, 273, (1901); 353, 209 (1907); 362, 174 (1908); 363, 2 (1908); 369, 63 (1909).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 369, 63 (1909).

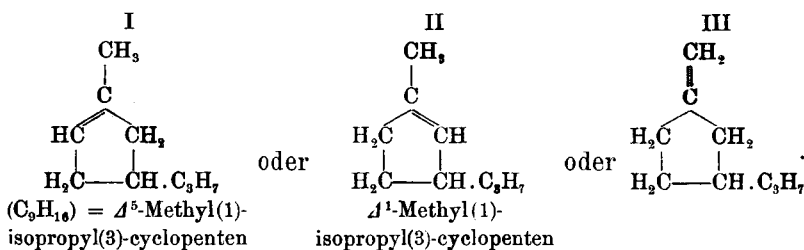
Die Zusammenstellung der in der nachfolgenden Abhandlung mitgeteilten experimentellen Ergebnisse für den Druck hat aus

Fenchons in die Fencholsäure (Dihydrofencholensäure = Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentancarbonsäure(1)) durch Erwärmen mit Kali und die weitere Abwandlung der Fencholsäure in eine Base besprochen, die ihrerseits unter Ammoniakabspaltung einen Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$  liefert. Diese Übergänge lassen sich am besten unter Annahme folgender Formeln deuten:



äußeren Ursachen sich sehr verzögert. Die schon seit längerer Zeit abgeschlossenen Versuche bilden die unmittelbare Fortsetzung der im August 1909 a. a. O. erfolgten Veröffentlichung. Letztthin sind nun Publikationen von Bouveault und Levallois (Bull. soc. chim. 1910, 542, 683, 736, 807) erschienen, welche die früher vermißten (diese Annalen 369, 79 [1909]) näheren Angaben über ihre zum Teil in derselben Richtung sich bewegenden Versuche enthalten. Die deutschen Arbeiten scheinen den Verfassern aber unbekannt geblieben zu sein, sonst hätten sie wohl eine Reihe irrtümlicher Angaben vermieden. So wird z. B. gesagt (Bull. soc. chim. 1910, 684), daß die Dihydrofencholensäure (Fencholsäure) nur kristallisiert, wenn sie durch Säureamid verunreinigt sei, während doch festgestellt ist (diese Annalen 369, 73 [1909]), daß sie sehr leicht und sehr gut kristallisiert, wenn man sie direkt aus Fenchon darstellt, wobei solche Verunreinigungen ganz ausgeschlossen sind. Ferner wird angegeben, daß der von den Verfassern Apofenchon genannte Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$  nur ein flüssiges Nitrosochlorid liefere (Bull. soc. chim. 1910, 737), während der Kohlenwasserstoff gerade durch die besondere Leichtigkeit ausgezeichnet ist, mit der er feste Additionsprodukte mit Nitrosylchlorid gibt (diese Annalen 369, 84 [1909]).

Befremdlich ist auch, daß Bouveault und Levallois das Vorkommen von Campher im Fenchon als eine von ihnen gemachte neue Entdeckung ansprechen (Bull. soc. chim. 1910, 546, 548), während dieser Nachweis schon 1907 geführt ist (diese Annalen 353, 214 [1907]) und in der Literatur schon mehrfache Vorschläge diskutiert sind, wie man den Campher am besten aus dem Fenchon entfernt (diese Annalen 353, 214 [1907]; Ber. d. d. chem. Ges. 40, 4591 [1907]; diese Annalen 369, 65 [1909]; Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 620 [1909]).



Die Anwesenheit einer Methenverbindung (III) in größerer Menge ist allerdings nicht wahrscheinlich, da die Beobachtungen über die Molekularrefraktion des Kohlenwasserstoffs (a. a. O. S. 83) keinen entsprechend hohen Wert ergeben haben<sup>1)</sup>.

Bouveault und Levallois, welche, wie seinerzeit nachgewiesen wurde, denselben Kohlenwasserstoff C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>, den sie Apofenchene nennen, bereits auf einem etwas anderen Wege [Zerlegung des Harnstoffs, (C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NH)<sub>2</sub>CO, durch Kochen mit Schwefelsäure] gewonnen hatten, der zwar an sich bequem und empfehlenswert ist, aber (wegen der Verwendung von Säure) Umlagerungen während der Reaktion nicht ausschloß, haben bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs  $\beta$ -Isopropylglutarsäure gewonnen, was nur mit Formel I in Einklang zu bringen ist.

Mir schien es notwendig, zu untersuchen<sup>2)</sup>, ob der Kohlenwasserstoff C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> *einheitlich* sei. Die *physikalischen Eigenschaften* der vorliegenden Verbindung gaben allerdings zu einem solchen Zweifel wenig Anlaß. Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate zeigten immer einen durchaus konstanten Siedepunkt (142—143°), gleiche Dichte, gleichen Brechungsindex und ziemlich gleiches Rotationsvermögen. Die Zweifel an der Einheitlichkeit basierten auf der Beobachtung vom Auftreten verschiedener Nitroschloride und auf einer theoretischen Überlegung (s. a. a. O. S. 95), ferner auf den in den letzten Jahren gesammelten experimentellen Er-

<sup>1)</sup> Vgl. diese Annalen 347, 319 (1906); 360, 37 (1908).

<sup>2)</sup> Vgl. diese Annalen 369, 95 (1909).



fahrungen, welche immer eindringlicher darauf hinweisen, daß da, wo die Möglichkeit für die Entstehung zweier isomerer Modifikationen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs durch die Versuchsbedingungen überhaupt gegeben ist, *sie auch verwirklicht wird* und sich zwischen den Isomeren dann ein (zunächst noch nicht genauer zu bestimmendes) *Gleichgewicht einstellt*.

Von diesen Gesichtspunkten aus hielt ich die Untersuchung des vorliegenden Falles für wichtig und deshalb für ganz besonders lehrreich, weil hier die *physikalischen Hilfsmittel* für Aufdeckung einer Kohlenwasserstoffisomerie nicht ausreichten und allein die *chemische* Untersuchung Aufschluß über die vorliegenden Verhältnisse geben konnte.

Vorgreifend mag nun sogleich bemerkt werden, daß sich in der Tat herausgestellt hat, daß man es auch in diesem Fall wieder mit einem *Gemisch* isomerer Kohlenwasserstoffe zu tun hat, *die als solche voneinander zu trennen uns bisher kein Hilfsmittel zu Gebote steht*.

Der exakte Nachweis dafür, daß in dem konstant bei 142—143° siedenden Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$  ein Gemenge von Isomeren vorliegt, ist auf mehreren voneinander unabhängigen Wegen geführt worden und zwar 1. durch oxydativen Abbau in schwach alkalischer Flüssigkeit und 2. durch Darstellung und Abwandlung der durch Addition von NOCl an den Kohlenwasserstoff entstehenden Produkte.

#### A. Abbau des Kohlenwasserstoffs $C_9H_{16}$ durch Permanganat.

Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, daß bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit verdünntem Permanganat (berechnet auf 1 At. O) bei 0° nicht viel Glykol entsteht, sondern sogleich eine Ketosäure, während ein entsprechender Teil des Kohlenwasserstoffs unverbraucht bleibt, wurde in folgender Weise verfahren.

37 g  $C_9H_{16}$  wurden mit 94,3 Permanganat (3 At. O entsprechend) in 2 prozentiger, anfangs eiskalter Lösung

geschüttelt. Die Oxydation war erst nach Verlauf einiger Stunden beendet. Ein Teil des Kohlenwasserstoffs blieb unverbraucht. Er wurde abgeblasen und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise weiter verarbeitet. Der Chloroformauszug der eingeeengten Oxydationslaugen enthielt nur wenig *Glykol*, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ein dem Carvon ähnlich riechendes, erst nach längerer Zeit an Semicarbazid gehendes Öl lieferte. Aus den ausschloroformierten Oxydationslaugen wurden nach dem Ansäuern 28 g Säure in Form eines gefärbten Öles abgeschieden. Flüchtige Fettsäuren waren, mit Ausnahme geringer Mengen Isobuttersäure, darin nicht in berücksichtigungswerter Menge enthalten. Die ölige Säure wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und mit einer Auflösung von 20 g Semicarbazidchlorhydrat und 25 g Natriumacetat in 40 ccm Wasser versetzt. Es begann bald die Bildung eines Semicarbazons. Nach 3 Tagen wurden die ausgeschiedenen Krystalle a) (6,1 g) von den Mutterlaugen b) getrennt.

#### a) Untersuchung der Krystalle.

Das aus Methylalkohol umkrystallisierte Semicarbazon bildete schwer lösliche, bei 173—175° schmelzende Nadeln. Durch vorsichtiges Erwärmen mit Schwefelsäure (1:2 H<sub>2</sub>O) wurde daraus die freie Säure abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die Säure als farbloses Öl, das in einer Kältemischung *krystallinisch erstarrte*. Die abgepreßten Krystalle schmolzen bei 19°. Sie erwiesen sich als sehr schwach rechtsdrehend.

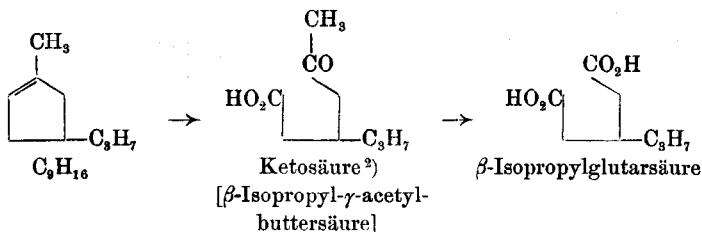
$S = 1,366$ ,  $L$  (Äther) = 5,123,  $d = 0,778$ ,  $t = 18^\circ$ ,  $p = 21,05$  Proz.  
 $l = 1$  dem,  $\alpha_D = + 0^\circ 6'$ ,  $[\alpha]_D = + 0,61^\circ$ .

1 g der Säure wurde in wäßrigem Kali (1 Mol.) gelöst und mit 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in konz. wäßriger Lösung versetzt. Es schied sich sehr schnell eine *Oximsäure* ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Tafeln vom Schmelzp. 118—119° bildete.

0,1130 g gaben 0,2378 CO<sub>2</sub> und 0,0940 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	Gef.
C	57,71	57,39
H	9,16	9,31

Ein anderer Teil der Ketosäure wurde unter starker Abkühlung mit Hypobromit oxydiert. Aus dem in bekannter Weise aufgearbeiteten Reaktionsprodukt wurde in fast theoretischer Ausbeute eine in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht lösliche Säure erhalten, die nach der Krystallisation aus einem Benzol-Ligroingemisch bei 99—100° schmolz und optisch inaktiv war. Soweit stimmen die Beobachtungen ausreichend mit denen von Bouveault und Levallois<sup>1)</sup> überein. Man hat es in dem letzterwähnten Abbauprodukt unzweifelhaft mit *β*-Isopropylglutarsäure zu tun, die nur aus dem oben erwähnten *Δ*<sup>5</sup>-Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopenten entstanden sein kann, auf Grund der Reaktionsfolge:



#### b) Untersuchung der Mutterlaugen.

Das Hauptprodukt von der Oxydation des angewandten Kohlenwasserstoffs befindet sich in den Mutterlaugen welche von der bei 175° schmelzenden Semicarbazonsäure getrennt wurden und zwar in Form einer zweiten Ketosäure, die allerdings deshalb der Aufmerksamkeit entgehen kann, weil ihr Semicarbazon nicht krystallisiert und so-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 146, 180 (1908); Zentralbl. 1908, I, 1181.

<sup>2)</sup> A. W. Crossley gibt an (Centralbl. 1902, II, 115), eine Säure dieser Struktur durch Hydrolyse von Isopropyl(4)-dihydroresorcin erhalten zu haben, deren Eigenschaften von den oben angegebenen aber sehr abweichen (nämlich Schmelzpunkt des Semicarbazons 144°, der Oximsäure 93—94°).

wohl in Wasser wie in Äther auffallend leicht löslich ist. Dieses Semicarbazon scheidet sich beim Eindampfen der wäßrig-essigsäuren Lösung als Öl oder unter günstigen Bedingungen beim langsamen Abkühlen in mehlartiger Form ab. Die daraus in Freiheit gesetzte, mit Äther aufgenommene Ketosäure siedete unter 19 mm zwischen 175—180°. Die rohe Säure erwies sich als *linksdrehend*.

$$d_{16} = 1,047, \alpha_D = -6^{\circ}28', [\alpha]_D = -6,18^{\circ}.$$

Das aus der destillierten Säure wieder dargestellte *Semicarbazon* schied sich bei langsamem Eindunsten der Lösungen stets *amorph* aus, ist äußerst löslich in Alkohol, und, wie schon bemerkt, auch löslich in Wasser und in Äther. Bei langsamem Erhitzen wurde der Schmelzpunkt der schlecht charakterisierten Substanz bei 138—140°, bei schnellem Erhitzen bei 150—152° gefunden.

0,1654 g gaben 0,3160 CO<sub>2</sub> und 0,1258 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Get.
C	52,34	52,11
H	8,35	8,51

Die *Oximsäure* konnte nur in öligem Zustand erhalten werden.

6,5 g der Ketosäure wurden mit Hypobromit unter den üblichen Bedingungen der Oxydation unterworfen. Auch diese Operation vollzog sich nicht sehr glatt. Es wurde als Oxydationsprodukt eine Säure erhalten, die zunächst nicht zum Erstarren zu bringen war, aber weder mehr mit Semicarbazid noch mit Hypobromit reagierte.

Die Analyse des *Silbersalzes* zeigte, daß man es mit einer Dicarbonsäure von der Zusammensetzung der Isopropylglutarsäure zu tun habe.

0,3480 g gaben 0,1930 Ag.

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	Get.
Ag	55,64	55,46

Zwecks Ermittlung ihrer Natur wurde die Säure mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid gekocht und dann im Vakuum destilliert. Als das unter 15 mm zwischen

140—150° übergegangene Produkt mit Eis abgekühlt wurde, erstarrte der größte Teil schnell zu verfilzten Nadelchen. Diese wurden von anhaftenden öligen Bestandteilen durch Abpressen befreit und dann aus Ligroin umkrystallisiert. Das leicht krystallisierende Präparat schmolz bei 64—66<sup>01)</sup> und war *rechts*drehend:

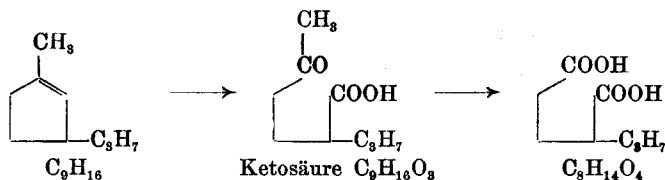
S = 0,2702, L (Äther) = 10,2358, d = 0,730, t = 17°, p = 2,57 Proz.,  
l = 1 dem,  $\alpha = + 0^{\circ}4'$ ,  $[\alpha]_D = + 3,6^{\circ}$ .

Nun wurde ein Teil des vorliegenden Anhydrids mit Wasser gekocht und auf diese Weise die zugrunde liegende Dicarbonsäure in durchsichtigen, bei 92—93° schmelzenden Krystalltäfelchen erhalten, die sich in Lösung auch linksdrehend erwiesen:

S = 0,7862, L (Äther) = 4,9838, d = 0,765, t = 17°, p = 13,63 Proz.,  
l = 1 dem,  $\alpha_D = - 1^{\circ}39'$ ,  $[\alpha]_D = - 15,82^{\circ}$ .

Mit  $\beta$ -Isopropylglutarsäure gemischt zeigte das Gemisch eine Schmelzpunktsdepression um etwa 30°.

Aus diesem Befund darf man schließen, daß man es in der bei 92—93° schmelzenden Säure mit *l*- $\alpha$ -Isopropylglutarsäure zu tun hat, deren Entstehung man erwarten muß, wenn in dem Ausgangskohlenwasserstoff neben  $\Delta^5$ -auch  $\Delta^1$ -Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopenten enthalten war und zwar gemäß dem Vorgang:



Eine Ketosäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$  von obiger Konstitution habe ich schon gelegentlich der Oxydation von Dihydropulegenon erhalten und die Eigenschaften des zugehörigen Semicarbazons stimmen auch mit den erst angegebenen überein.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Bei längerem Liegen erhöhte sich der Schmelzpunkt der Substanz infolge von Hydratbildung.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 327, 138, Anmerk. (1903).

Nur eine Beobachtung wäre geeignet, noch Zweifel zu erwecken, ob unsere Säure wirklich  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure war. Der Schmelzpunkt der *Anilsäure* dieser Verbindung wird nämlich zu  $159^{\circ}$  angegeben.<sup>1)</sup> Als nun das erst beschriebene Anhydrid in Benzollösung mit 1 Mol. Anilin zusammengebracht wurde, entstand eine Anilsäure, die sich beim Umkrystallisieren nicht einheitlich erwies. Aus Methylalkohol kamen zuerst harte Kryställchen von annähernd dem erwarteten Schmelzpunkt ( $153$ — $155^{\circ}$ ) heraus und der richtigen Zusammensetzung:

0,1469 g gaben 0,3624  $\text{CO}_2$  und 0,0968  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$	Gef.
C	67,43	67,28
H	7,68	7,44

Die Hauptmenge der Anilsäure schmolz aber niedriger. Ein durch das Natriumsalz hindurch gereinigter und aus Benzol umkrystallisierter Anteil schon bei  $129$ — $130^{\circ}$ . Dieser Anteil war stark *linksdrehend*,  $[\alpha]_{\text{D}} = -24,2^{\circ}$  (in Methylalkohol).

Entweder wird der Schmelzpunkt also durch die Anwesenheit einer kleinen Menge einer anderen Säure stark gedrückt, oder die *aktive* Anilsäure schmilzt niedriger als die inaktive. Darüber werden noch besondere Versuche anzustellen sein,<sup>2)</sup> deren Ausfall aber an der Tatsache nichts ändern kann, daß durch die vorstehend mitgeteilten Beobachtungen der Beweis erbracht ist, daß der untersuchte Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  ein Gemenge zweier bindungsisomerer *Methylisopropylcyclopentene* vorstellt. —

Bei dieser Untersuchung habe ich mich der Unterstützung des Hrn. Dr. H. Wienhaus zu erfreuen gehabt.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1751 (1903); Journ. Chem. Soc. 69, 1495 (1896).

<sup>2)</sup> Vorläufig ist festgestellt, daß ein gut krystallisiertes Präparat von  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure aus  $\beta$ -Phellandren bei der Überführung in die Anilsäure auch kein ganz einheitlich schmelzendes Produkt gab.

**B. Nitrosochloride aus dem Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$   
und deren Abwandlung.**

(Mitarbeitet von *Friedrich Ritter*.)

In der früheren Abhandlung ist schon kurz mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß bei der Einwirkung von NOCl auf den Kohlenwasserstoff kein einheitliches Nitrosochlorid entsteht. Um die Verhältnisse aufzuklären, mußte das Präparat in größerem Maßstab bereitet werden. Dabei hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt. Der nach der Methode von Bouveault dargestellte Kohlenwasserstoff wird in Portionen von je 10 g (= 12,5 ccm) mit 20 ccm Eisessig, 20 ccm Methylalkohol und 10 ccm frisch dargestelltem Äthylnitrit vermischt, das Gemisch in einer Kältemischung auf 0° bis - 10° gehalten und unter Umschütteln eine Lösung von 8 ccm konz. Salzsäure (d = 1,185) in 8 ccm Eisessig tropfenweise eingetragen. Man erhält, wie a. a. O. schon angegeben wurde, etwa 40 Proz. festes und daneben öliges Nitrosochlorid.

Auch das feste, von öligen Bestandteilen durch Auswaschen und Abpressen ganz befreite Nitrosochlorid ist *nicht einheitlich*. Es ist aber bisher nicht gelungen, es durch Umkrystallisieren glatt in zwei verschiedene krystallisierte Modifikationen zu zerlegen. Dieser Mißerfolg ist wohl darin zu suchen, daß das eine Nitrosochlorid außerordentlich unbeständig ist und in Lösungsmitteln wahrscheinlich aus der festen bimolekularen Form in eine flüssige monomolekulare übergeht, die sich unter Chlorwasserstoffabspaltung sehr schnell zersetzt. Dagegen ist das zweite Nitrosochlorid ein gut zu handhabender, leicht rein zu isolierender Körper. Ein Krystallisationsversuch verlief z. B. in folgender Weise.

126 g trockenes Rohnitrosochlorid wurde unter gelindem Erwärmen in Chloroform gelöst und dann etwas Methylalkohol hinzugegeben, um die Ausscheidung zu beschleunigen. Die Lösung kühlte sich aber — jedenfalls

<sup>1)</sup> Diese Annalen 369, 84 (1909).

infolge einer sich abspielenden Reaktion — nur sehr langsam ab und es krystallisierten nur 64 g reines Nitrosochlorid wieder aus. Das Filtrat enthielt ein schon nach Keton riechendes Öl.

Das durch RekrySTALLISATION gewonnene Nitrosochlorid ist ein recht beständiger Körper, der bei 115° (bei schnellerem Erhitzen bei 118°) schmilzt und stark linksdrehend ist.

1. S = 2,0543, L (Chloroform) = 8,5069, d = 1,41, t = 15°,  
p = 19,45, l = 1 dcm,  $\alpha_D = -74^{\circ}3'$ ,  $[\alpha]_D = -272,0^{\circ}$ .
2. S = 0,580, L (Chloroform) = 11,298, d = 1,469, t = 15°,  
p = 4,88, l = 1 dcm,  $\alpha_D = -19^{\circ}25'$ ,  $[\alpha]_D = -271,0^{\circ}$ .

Mit *Piperidin* setzt sich das reine bei 115° schmelzende Nitrosochlorid nicht ganz leicht um. Man darf die Base, um eine glatte Reaktion zu erzielen, daher nicht, oder nur wenig mit Alkohol verdünnen. Für das ganz reine *Nitrolpiperidid* kann der Schmelzpunkt etwas höher, als neulich angegeben (158—159°), nämlich zu 160—161° angesetzt werden. Da die Base in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln in der Kälte sich nur wenig löst, mußte das Drehungsvermögen in sehr verdünnter Lösung genommen werden.

S = 0,1671, L (Methylalkohol) = 10,6372, d = 0,799, t = 18°,  
p = 1,55 Proz., l = 1 dcm,  $\alpha_D = -1^{\circ}46'$ ,  $[\alpha]_D = -142,6^{\circ}$ .

Versuche aus dem ganz reinen, umkrystallisierten Nitrosochlorid durch Salzsäureabspaltung Oxim und aus diesem das ungesättigte Keton  $C_9H_{14}O$  herzustellen, stießen auf unerwartete Schwierigkeiten, als es sich um Gewinnung größerer Mengen dieses Ketons in reinem Zustand handelte. Die Chlorwasserstoffentziehung wurde zunächst in Eisessiglösung mit Natriumacetat durchgeführt. Das in üblicher Weise abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde zwecks Zerstörung von etwas entstandenem *Acetoxylloxim*<sup>1)</sup> im Vakuum destilliert. Unter 30—40 mm destillierte die Hauptmenge zwischen 140 bis

<sup>1)</sup> Diese Annalen 374, 204, 217 (1910).



160° über. Dies Produkt war nicht zur Krystallisation zu bringen und verhielt sich anders als sonst die in analoger Weise darstellbaren Oxime. Bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf trat nämlich starke Verharzung ein und die Menge der flüchtigen Produkte war verhältnismäßig gering. Daran änderte sich auch nichts, als dazu übergegangen wurde, die Salzsäureabspaltung aus dem reinen Nitrosochlorid durch Dimethylanilin zu bewirken.

Vor allen Dingen zeigte es sich, daß die aus der sauren Lösung mit Wasserdampf übergegangenen Produkte nicht einheitlich waren. Mit Übergehung aller der mühseligen Versuche, welche zur Klärung der Verhältnisse notwendig waren, soll hier nur folgendes Resultat kurz angeführt werden.

Das flüchtige Reaktionsprodukt enthält neben einem nur sehr langsam an Semicarbazid gehenden Keton  $C_9H_{14}O$  eine gesättigte stickstoffhaltige Substanz, welche *leichter* an Semicarbazid geht.

Diese Substanz siedet bei 250—252° und hat die Zusammensetzung  $C_9H_{15}ON$ .

0,1274 g gaben 0,3288  $CO_2$  und 0,1182  $H_2O$ .

	Ber. für $C_9H_{15}ON$	Gef.
C	70,50	70,41
H	9,88	9,92

Das Semicarbazon dieser Substanz bildet bei 171 bis 173° schmelzende Blättchen.

I. 0,1927 g gaben 0,4027  $CO_2$  und 0,1462  $H_2O$ .

II. 0,1591 g „ 0,3338  $CO_2$  „ 0,1242  $H_2O$ .

III. 0,1677 g „ 39,7 ccm Stickgas bei 14° u. 731 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}ON_4$	I	II	III
C	57,06	56,98	57,22	—
H	8,63	8,49	8,73	—
N	26,70	—	—	26,78

Es mag dahingestellt bleiben, ob man es hier etwa mit einem Lactam oder dem Anhydrid eines Oxamino-

ketons zu tun hat. Für die vorliegende Untersuchung war nur das gleichzeitig entstehende *ungesättigte Keton* von Belang. Von diesem ließ sich folgendes feststellen. Mit wäßrigen Semicarbazidlösungen reagiert das Keton äußerst schwierig, dagegen bildet es in methylalkoholischer Lösung ein *Semicarbazon*, das nach dem Umkrystallisieren bei 210—212° schmelzende Nadelchen bildet.

0,1440 g gaben 0,3238 CO<sub>2</sub> und 0,1045 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NNHCONH <sub>2</sub>		Gef.
C	61,46	61,33
H	8,77	8,12

Analyse des aus dem Semicarbazon regenerierten Ketons:

0,1327 g gaben 0,3802 CO<sub>2</sub> und 0,1233 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O		Gef.
C	78,20	78,15
H	10,21	10,39

Das aus diesem Semicarbazon regenerierte Keton hat einen an *Thujon* erinnernden Geruch und verhält sich gegen Permanganat ungesättigt. Das reine Präparat konnte noch nicht in so großer Menge erhalten werden, um die physikalischen Konstanten festzulegen. Für das Rohprodukt wurde der Siedepunkt bei 192—196° gefunden.

Neben dem hochschmelzenden Semicarbazon wurde, wenn von einem nicht mehrfach umkrystallisierten festen Nitrosochlorid ausgegangen wurde, noch ein niedriger schmelzendes, löslicheres vom Schmelzp. 149—150° aufgefunden, das dieselbe Zusammensetzung wie das hochschmelzende hatte:

0,1962 g gaben 0,4397 CO<sub>2</sub> und 0,1576 H<sub>2</sub>O.

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NNHCONH <sub>2</sub>		Gef.
C	61,46	61,12
H	8,77	8,98

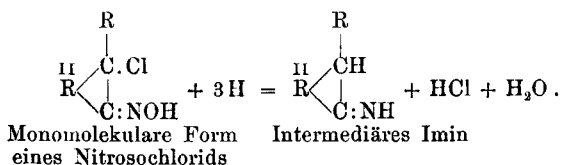
Das aus diesem Semicarbazon regenerierte Keton zeigte einen Siedepunkt von 204—206° und carvonartigen, aber auch etwas an Menthon erinnernden Geruch. Zur genauen Bestimmung der Konstanten reichte die zu Ge-

bote stehende Substanzmenge auch nicht aus. Dies niedriger schmelzende Semicarbazon ist, da es sich schneller bildet, bei den ersten Versuchen<sup>1)</sup> allein aufgefunden worden.

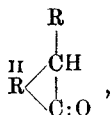
Bei den außergewöhnlichen Schwierigkeiten, denen man in diesem Fall begegnete, wenn man aus den Nitrosochloriden die ungesättigten Ketone in einer zur Untersuchung genügenden Menge rein herausarbeiten wollte, schien es geeignet, auf eine Abänderung der Untersuchungsmethode zu sinnen, möglichst unter Vermeidung der Abscheidung der veränderlichen ungesättigten Verbindungen.

Das hat sich nun, wie am vorliegenden Beispiel zuerst gezeigt werden konnte, durch ein Verfahren ermöglichen lassen, das auch auf alle analog gebauten Verbindungen sich dürfte übertragen lassen. Man kann nämlich die Nitrosochloride in Eisessiglösung mit Zink direkt zu gesättigten Ketonen (bzw. Alkoholen) reduzieren, wobei allerdings gleichzeitig auch Basen auftreten.

Diese neue Reaktion kann man schematisch in folgender Weise formulieren:



Das intermediär entstehende Imin zerfällt dann zum Teil *hydrolytisch* unter Bildung von *gesättigtem Keton*



teils wird es zu gesättigter primärer Base reduziert.

Ganz wird die Bildung von ungesättigten Verbindungen allerdings auch bei dieser Versuchsanordnung

<sup>1)</sup> Diese Annalen **369**, 85 (1909).

nicht vermieden, da durch die Reaktionswärme ein Teil des Nitrosochlorids zur Salzsäureabspaltung gebracht werden kann, ehe Chlor durch Wasserstoff substituiert ist, und dann liegt wieder ein ungesättigtes Oxim vor, das unter den einzuhaltenden Versuchsbedingungen sich nicht besonders leicht reduzieren läßt. Man kann nach beendetem Versuch die ungesättigten Verbindungen aber mit Hilfe von Permanganat leicht fortoxydieren.

Was nun die Anwendung der besprochenen Reaktion auf die Nitrosochloride aus dem Kohlenwasserstoffgemisch  $C_9H_{16}$  anbelangt, so wurde folgendermaßen verfahren. Es wurde auf eine Trennung der Nitrosochloride als solcher verzichtet und das Gemisch der festen Nitrosochloride direkt reduziert.

30 g festes Nitrosochlorid wurden in der Kälte in Eisessig gelöst, wozu 450—500 ccm erforderlich waren. Die Lösung wurde in 5 Portionen geteilt und in jede unter Umschütteln allmählich Zinkstaub eingetragen (im ganzen etwa 50 g). Der Gefäßinhalt erwärmt sich bei der eintretenden Reduktion, die schließlich durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt wird. Dann wird, ohne erst das unverbrauchte Zink zu entfernen, Wasserdampf durch das Reaktionsprodukt geleitet, der Essigsäure und Keton mitführt.<sup>1)</sup>

Das Keton wurde durch Schütteln mit 1 prozentiger Permanganatlösung in der Kälte von beigemengten ungesättigten Anteilen befreit, dann nochmals mit Wasserdampf abgetrieben, getrocknet und rektifiziert.

Siedep.  $184^\circ$ ,  $d_{20} = 0,887$ ,  $n_D = 1,4402$  bei  $20^\circ$ .

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
M	41,61	41,61

<sup>1)</sup> Im Kolbenrückstand bleiben, an Essigsäure gebunden, die basischen Produkte, auf die bei dieser Gelegenheit nicht näher eingegangen werden soll. Man gewinnt die Basen durch Übersättigen mit Ätzkalk und Abdestillieren aus einer Kupferblase. Siedepunkt der Basen  $185$ — $190^\circ$ .

0,1802 g gaben 0,5102 CO<sub>2</sub> und 0,1900 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	Gef.
C	77,08	77,22
H	11,51	11,69

Es liegt also ein gesättigtes Keton von der erwarteten Zusammensetzung vor, dasselbe ist aber ebenso wenig einheitlich wie der Ausgangskohlenwasserstoff. Durch das Semicarbazon hindurch läßt es sich in zwei Anteile zerlegen. Nur das höher schmelzende hat bisher im reinem Zustand erhalten werden können.

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 197—198°.

0,2140 g gaben 0,4760 CO<sub>2</sub> und 0,1900 H<sub>2</sub>O.

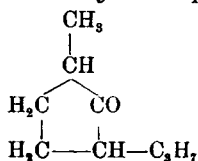
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NNHCONH <sub>2</sub>	Gef.
C	60,83	60,67
H	9,71	9,93

Aus diesem einheitlichen Semicarbazon wurde nun das Keton regeneriert und ein Teil in das *Oxim* übergeführt. Das Oxim erstarrte erst nach längerem Stehen unvollständig. Die abgesaugten und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisierten Krystalle schmolzen bei 78°. Ein anderer Teil des Ketons wurde oxydiert. Auf 3 g Keton kamen 4,5 Permanganat (2 At. O) in 4 prozentiger Lösung zur Verwendung. Als Reaktionsprodukt wurde eine *Ketosäure* isoliert, die leicht ein Semicarbazon lieferte, das beim Umkrystallisieren in Anteile vom Schmelzp. 164° und vom Schmelzp. 140—142° zerlegt werden konnte.

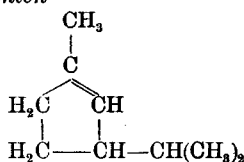
Alle für das Keton C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O ermittelten Eigenschaften stimmen nun vollkommen mit den früher von mir für *Dihydropulegenon* (= Dihydrocampherphoron) ermittelten<sup>1)</sup> und die Identität wurde dadurch noch ganz außer Zweifel gesetzt, daß die *Oxime* der Präparate verschiedener Herkunft sich ohne Schmelzpunktsdepression mischen ließen.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 327, 186 ff. (1903).

Diese Bildung von *Dihydrocampherphoron*

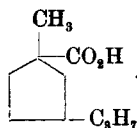


ist aber, wie schon an anderer Stelle auseinandergesetzt wurde<sup>1)</sup>, ein vollgültiger Beweis dafür, daß im Ausgangskohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  auch das  $\Delta^1$ -*Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopenten*



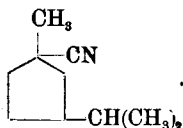
enthalten gewesen sein muß. Mit dieser Feststellung war die ursprünglich gestellte Aufgabe gelöst und es ist vorläufig darauf verzichtet worden, das zweite isomere gesättigte Keton  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$  herauszuarbeiten, dessen Semicarbazon einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigt als das Semicarbazon des Dihydrocampherphorons. Auf diese Verbindung soll bei späterer Gelegenheit zurückgekommen werden.

## II. Über einige neue Derivate der Fencholsäure,<sup>2)</sup>



(Mitarbeitet von *Ludwig Oldenberg*.)

*Fencholsäurenitril*,



Die Verbindung kann man durch Umsetzung des Fencholsäureamids mit Phosphorpentoxyd auf bekannte

<sup>1)</sup> Diese Annalen **369**, 96 (1909).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **369**, 93 (1909).

Weise leicht gewinnen. Das in reinem Zustand ganz farblose Nitril siedet bei 217—218° konstant und zeigt

$$d_{19} = 0,8660, n_D = 1,4433 \text{ bei } 19^\circ.$$

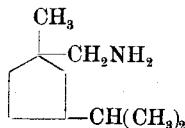
	Ber. für $C_9H_{17}CN$	Gef.
M	45,93	46,25

Die Verbindung (aus d-Fenchon) ist rechtsdrehend,  $\alpha_D = +5^\circ 45'$  im 1-dcm-Rohr.

0,2314 g gaben 0,6724  $CO_2$  und 0,2291  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_{17}N$	Gef.
C	79,40	79,25
H	11,33	11,07

Base  $C_{10}H_{19}NH_2$  aus Fencholsäurenitril,



Bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Fencholsäurenitril in absolut alkoholischer Lösung vollzieht sich die Reduktion der CN- zur  $CH_2NH_2$ -Gruppe leicht. Die aus dem reinen Chlorhydrat durch Alkali regenerierte, zunächst mit festem Kali, dann mit metallischem Natrium getrocknete Base  $C_{10}H_{19}NH_2$ , die also mit Menthylamin isomer ist, sich aber von einem Fünfring ableitet, zeigt folgende Eigenschaften:

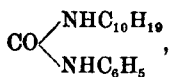
Siedep. 204° konstant.  $d_{20} = 0,8500, n_D = 1,4545$  bei 20°.

	Ber. für $C_{10}H_{19}NH_2$	Gef.
M	49,53	49,43

An der Luft zieht die Base außerordentlich rasch Kohlensäure an. Aus ätherischer Lösung fällt Chlorwasserstoffgas das Chlorhydrat weiß und krystallinisch aus. Schmelzp. 172—173°.

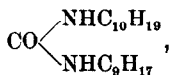
Bei der Umsetzung der Base mit Phenylisocyanat entsteht der *Phenylharnstoff*<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Die gut stimmenden Analysen dieser Verbindungen siehe L. Oldenberg, Dissertation Göttingen 1910.



Schmelzp. 104—105°, aus Alkohol krystallisiert.

Bei der Umsetzung der Base mit *Fenchylisocyanat*<sup>1)</sup>,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}:\text{CO}$ , erhält man den gemischten Harnstoff



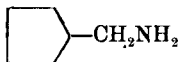
der aus einer Mischung von Eisessig und Alkohol in rosettenförmig angeordneten Kryställchen vom Schmelzpunkt 127—128° krystallisiert.<sup>2)</sup>

Die nach Schotten-Baumann gewonnene *Benzoylverbindung*<sup>2)</sup> der Base  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$  schmilzt bei 81—82°.

*Umsetzung der Base mit salpetriger Säure.*

Dieser Versuch beanspruchte aus folgendem Grunde ein besonderes Interesse.

Die Base gehört der Gruppe der ringsubstituierten Methyamine



an, und für das einfachste, nicht substituierte Cyclopentylmethylamin ist der Nachweis geliefert, daß diese Base unter dem Einfluß von salpetriger Säure Ringerweiterung erleidet und z. T. in Cyclohexanol bzw. Cyclohexanon übergeführt wird.<sup>3)</sup> In oben beschriebener Base haben wir es nun mit einem Methylisopropylcyclopentylmethylamin zu tun und es war die Frage, ob auch in diesem Fall eine Erweiterung zu einem Sechsring eintritt, oder ob die Anwesenheit der beiden Substituenten im Cyclopentylring die Reaktion beeinflussen und in andere Richtung lenken kann.

<sup>1)</sup> Diese Annalen **369**, 80 (1909).

<sup>2)</sup> Vergl. L. Oldenberg, a. a. O.

<sup>3)</sup> Diese Annalen **353**, 325 (1907).



Nach einigen Vorversuchen wurden 60 g des substituierten Cyclopentylmethylamins mit gleichem Volum Eisessig versetzt, das sich ausscheidende Acetat durch **Zusatz** von etwas Wasser in Lösung gebracht, und **dann** die berechnete Menge Natriumnitritlösung **langsam** eingetragen. Die Reaktion setzte alsbald unter Stickstoffentwicklung ein und wurde schließlich durch halbstündiges Erwärmen im Wasserbad zu Ende geführt. Das mit Wasserdampf abgetriebene ölige Reaktionsprodukt wurde abgehoben, zur Verseifung etwa entstandener Ester einige Zeit auf dem Wasserbad mit Kalilauge digeriert, nochmals mit Dampf überdestilliert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und dann unter Anwendung eines Kolonnenapparates fraktioniert. Wie nicht anders zu erwarten war, siedete das Produkt innerhalb weiter Grenzen von 174—220°. In den niederen Fraktionen waren die Kohlenwasserstoffe, in den höheren die entstandenen Alkohole (oder Ketone) zu suchen.

Aus den sorgfältig fraktionierten Anteilen vom höchsten Siedepunkt ließ sich als Hauptprodukt eine zwischen 212—214° siedende Substanz gewinnen, der die erwartete Zusammensetzung eines Alkohols  $C_{10}H_{19}OH$  zukam.

0,2538 g gaben 0,7150  $CO_2$  und 0,2842  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,83
H	12,90	12,53

Das angenehm terpineolartig riechende Produkt zeigte weiter folgende Eigenschaften:

$d_{18} = 0,903$ ,  $n_D = 1,4603$  bei 18°.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
M	47,55	47,34

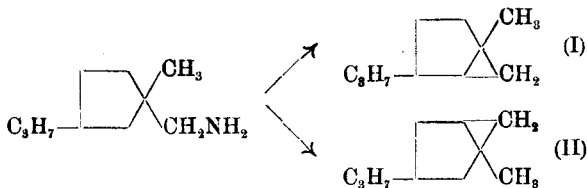
Der der Ausgangsbasis entsprechende primäre Alkohol  $C_9H_{17}.CH_2OH$  lag jedenfalls nicht vor, sonst hätte bei der Oxydation mit Chromsäure ein Aldehyd und dann *Fencholsäure* entstehen müssen.

Die Oxydation des Alkohols mit der berechneten Menge

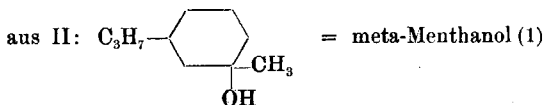
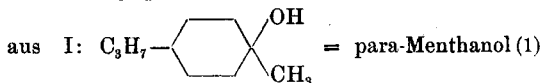
Chromsäure bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure verlief überhaupt sehr träge. Erst nach mehreren Stunden Schüttelns bei Wasserbadtemperatur erwies sich die Chromsäure ganz reduziert. Im Dampfdestillat der Reaktionsmasse wurde keine mit Semicarbazid reagierende Substanz aufgefunden. Auch die Bildung von Fencholsäure war nicht nachweisbar. Es ist nach diesem Befund daher wahrscheinlich, daß man es, wenigstens in der Hauptsache, mit einem tertiären Alkohol zu tun hat.

Jedenfalls hat also bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base eine Umlagerung stattgefunden. Daß eine solche sich schon bei nicht substituierten Basen in sehr verschiedener Weise abspielen kann, ist bei anderer Gelegenheit erörtert.<sup>1)</sup> Bei substituierten Verbindungen wächst die Isomerie-Möglichkeit natürlich noch an.

Legt man zur Erklärung der Reaktion das von mir früher benutzte Schema zugrunde, so würde aus dem Methylisopropylcyclopentylmethylamin das Entstehen folgender beider Zwischenphasen denkbar sein:



Soll nun bei der Hydrolyse des intermediären Produktes ein *tertiärer* Alkohol entstehen, so sind die beiden Möglichkeiten gegeben:



<sup>1)</sup> Diese Annalen 353, 331 (1907). Wallach, Terpene und Campher S. 37, 143.

Die erstere Verbindung ist als *tertiäres Carvomenthol* bekannt und neuerdings bezüglich ihrer Eigenschaften von mir festgelegt worden.<sup>1)</sup> Diese stimmen annähernd mit den erst mitgeteilten, denn Carvomenthol zeigt:

Siedep. 208—209°,  $d_{20} = 0,9000$ ,  $n_D = 1,4619$ .

Es ist somit möglich, daß im obigen Alkohol *p*-Menthanol(1) enthalten war. Es kann aber auch die Metaverbindung vorliegen, deren Eigenschaften man noch nicht kennt, oder ein Gemisch beider. Um das zu entscheiden, müßten zunächst die Versuche mit einer größeren Menge Material wiederholt werden. Vor der Hand kann es in Rücksicht auf den Siedepunkt der erhaltenen Verbindungen als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, daß auch bei der Umsetzung des substituierten Cyclopentylmethylamins mit salpetriger Säure eine Ring-erweiterung stattgefunden hat.

Darauf deuten auch die Eigenschaften des gleichzeitig mit dem Alkohol entstandenen *Kohlenwasserstoffs*  $C_{10}H_{18}$ . Auch dieser war nicht einheitlich, es gelang aber als Hauptprodukt einen zwischen 175—176° siedenden Anteil von folgenden Eigenschaften herauszuarbeiten:

$d_{20} = 0,824$ ,  $n_D = 1,4571$  bei 20°.

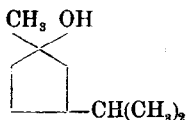
	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
M	45,63	45,62
0,2483 g gaben 0,7890 $CO_2$ und 0,2882 $H_2O$ .		
	Ber. für $C_{10}H_{18}$	Gef.
C	86,87	86,66
H	13,13	12,98

Der Kohlenwasserstoff war rechtsdrehend,  $\alpha_D = +32^{\circ}13'$  im 1-dcm-Rohr.

Der Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  weist fast genau dieselben physikalischen Eigenschaften wie das bekannte Carvomenthen auf, weicht in seinem chemischen Verhalten aber etwas ab. Der Gegenstand bedarf eben, wie schon gesagt, noch eingehenderer Untersuchung.

<sup>1)</sup> Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Oktober 1910.

Überführung von Fenchelylamin (= Amido(1)-methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentan) in Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentanol(1),



Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchelylamin<sup>1)</sup> muß ein tertiärer Alkohol entstehen, von dem man von vornherein erwarten kann, daß er zur Wasserabspaltung neigen wird. Der Versuch hat diese Voraussicht als richtig bestätigt. In diesem Fall läßt sich Alkohol und Kohlenwasserstoff aber leicht trennen, da der Alkohol leicht erstarrt.

Folgende Versuchsbedingungen wurden eingehalten. 20 g freie Base wurden, unter Zufügen von so viel Wasser, daß das zunächst ausfallende Acetat sich darin löst, mit dem gleichen Volum Eisessig versetzt und dann die berechnete Menge einer Auflösung von Natriumnitrit eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem übergelassenen Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol scheidet sich der Alkohol zum größten Teil schon im Kühlrohr fest aus. Aus dem Destillationsrückstand läßt sich ziemlich viel Base wiedergewinnen, die sich der Reaktion entzogen hat. Der zwischen 142—143° konstant siedende Kohlenwasserstoff ist nicht näher untersucht, jedoch ist mit Sicherheit anzunehmen, daß er aus einem Gemisch von  $\Delta^1$ - und  $\Delta^5$ -Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopenten besteht, wie es auch durch trockne Destillation von Fenchelylaminchlorhydrat erhalten werden kann.<sup>2)</sup>

Der Alkohol, das Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentanol(1) hat folgende Eigenschaften:

Siedep. 185—187°, Schmelzp. 76°. Die Verbindung ist sehr flüchtig und sublimiert beim Erhitzen in langen dünnen Nadeln.

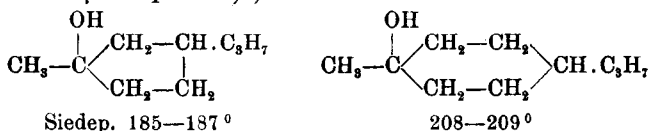
<sup>1)</sup> Diese Annalen 369, 81 (1909).

<sup>2)</sup> S. oben und diese Annalen 369, 83 (1909).

0,1547 g gaben 0,4283 CO<sub>2</sub> und 0,1794 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	Gef.
C	75,98	75,51
H	12,77	12,97

Dieser Alkohol hat u. a. deshalb ein Interesse, weil er ein niederes Ringhomologes des p-Menthanols(1) (hydrierten  $\beta$ -Terpineols)<sup>1)</sup> vorstellt:



Die letztere Verbindung siedet erheblich höher, ist aber flüssig. Hinsichtlich des Geruchs besteht große Ähnlichkeit.

### III. Zur Kenntnis des Fenchonitrils.

[Mitbearbeitet von H. Wienhaus.]

Das durch Wasserabspaltung aus Fenchonoxim entstehende Fenchonitril ist bekanntlich nicht ganz einheitlich, denn beim Verseifen entsteht daraus ein Gemisch von flüssiger  $\alpha$ - und fester  $\beta$ -Fencholensäure. In welchem Verhältnis die Isomeren gebildet werden, hängt von den Versuchsbedingungen ab, die man für die Gewinnung des Nitrils einhält. Bei Angaben über die Eigenschaften des Nitrils ist bisher nicht genügend der Tatsache Rechnung getragen, daß das Nitril, nach welchem der bisher üblichen Verfahren man es auch darstellt, immer in mehr oder weniger großer Menge Fremdstoffe enthalten kann, welche die physikalischen Eigenschaften zu beeinflussen vermögen.

Wird nämlich aus dem Fenchonoxim durch Kochen mit Säuren Wasser abgespalten, so kann als Nebenreaktion — je nach den gewählten Bedingungen — in größerem oder geringerem Umfange auch Hydrolyse stattfinden und das Nitril wird dann *fenchonhaltig*. Da Fenchon nun erheblich niedriger siedet als Fenchonitril, so wird der

<sup>1)</sup> Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Oktober 1910.

Siedepunkt des Nitrils herabgedrückt. Vielleicht ist es so zu erklären, daß Cockburn für  $\alpha$ -Fenchonitril den Siedepunkt zu 211—212° angibt, während er zu etwa 217—219° angenommen werden muß. Stellt man dagegen das Fenchonitril nicht aus Fenchonoxim dar, sondern durch Wasserabspaltung aus Fencholensäureamid, so kommt eventuell eine andere Verunreinigung in das Nitril, die den Siedepunkt erhöht, nämlich das bei 137° schmelzende Fencholensäurelactam, das sich so leicht aus dem Fencholensäureamid bildet und schwerer Wasser verliert. Diese Verhältnisse sind bei der Beurteilung der sehr abweichenden Angaben, die man über den Siedepunkt des Fenchonitrils findet, zu berücksichtigen. Dasselbe gilt natürlich von den optischen Eigenschaften.

Das  $\alpha$ -Fenchonitril ist, wie ich schon früher feststellte<sup>1)</sup>, durch die Eigenschaft ausgezeichnet mit Chlorwasserstoff ein krystallisiertes Additionsprodukt zu liefern, das sich schon beim Schütteln des Nitrils mit konz. wäßriger Salzsäure bildet und durch Krystallisation aus Ligroin reinigen läßt. Eine ätherische Lösung dieses Chlorhydrats aus d- $\alpha$ -Nitril ist *linksdrehend*. Das D-l-Fenchonitrilchlorhydrat eignet sich aber gegen Erwarten nicht besonders zur Reindarstellung von d- $\alpha$ -Fenchonitril, weil es die Halogenwasserstoffsäure nicht leicht vollständig abgibt. Erst nach wiederholter mehrstündiger Digestion des Präparates mit konz. Natronlauge auf dem Wasserbade wurde das regenerierte Nitril chlorfrei erhalten. Außerdem zeigte das so regenerierte Nitril starke Verminderung der optischen Aktivität.

In folgendem seien die Daten zusammengestellt, die für die Eigenschaften von nach verschiedenem Verfahren dargestelltem Fenchonitril ermittelt wurden:

1. Fenchonitril aus Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt:

Siedep. 217—218°,  $d_{20} = 0,898$ ,  $n_D = 1,46108$ ,  $[\alpha]_D = + 43,31^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Annalen **263**, 137 (1891); **269**, 330 (1891) und Wallach, Terpene und Campher S. 554.

2. Fenchonitril aus  $\alpha$ -Fencholensäureamid (mit  $P_2O_5$ ):  
Siedep.  $216-218^\circ$ ,  $d_{40} = 0,9005$ ,  $n_D = 1,4601$ ,  $[\alpha]_D = + 43,38^\circ$ .

3. Fenchonitril aus dem Hydrochlorid  $C_{10}H_{15}N.HCl$ :  
Siedep.  $217-219^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 19,16^\circ$ .

Für ein anderes Präparat:

$$[\alpha]_D = + 13,71^\circ.$$

*Verbindung des  $\alpha$ -Fenchonitrils mit Nitrosylchlorid.*

Versetzt man eine Eisessiglösung von  $\alpha$ -Fenchonitril unter den für die Bildung von Nitrosochloriden üblichen Bedingungen mit Äthylnitrit und konz. Salzsäure, so scheidet sich bald ein festes *Nitrosochlorid* aus. Die aus Aceton umkrystallisierte Verbindung schmolz bei  $123-124^\circ$  und ist sehr stark linksdrehend.

0,1801 g gaben 20,5 cem Stickgas bei  $17^\circ$  und 759 mm Druck.

0,1898 g „ 0,1260 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{15}N.NOCl$	Gef.
N	13,03	13,11
Cl	16,51	16,42

Versuche aus dieser sehr charakteristischen Verbindung durch Chlorwasserstoffabspaltung zu einem Oxim oder durch Austausch von Chlor gegen Basen zu Nitrolaminen zu gelangen, verliefen resultatlos. Es wurde immer wieder Nitril regeneriert, das in seinen optischen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial übereinstimmte. Für das aus dem Nitrosochlorid regenerierte  $\alpha$ -Fenchonitril liegt folgende Bestimmung vor, deren Werte, wie man sieht, mit den oben gegebenen gut übereinstimmen:

$S = 1,1465$ ,  $L(\text{Äther}) = 6,717$ ,  $d = 0,749$ ,  $t = 18^\circ$ ,  $p = 14,56$  Proz.,  
 $l = 1$  cem,  $\alpha = + 4^\circ 43'$ ,  $[\alpha]_D = + 43,19^\circ$ .

*Oxydation des  $\alpha$ -Fenchonitrils.*

Die Lage der Äthylenbindung im  $\alpha$ -Fenchonitril ist noch unbestimmt und ebenso die in der  $\alpha$ -Fencholensäure. Ebensowenig ist festgestellt, ob die Lage der Doppelbindung in beiden Substanzen die korrespondierende ist, denn da  $\alpha$ -Fencholensäure nur durch längeres Kochen

des Nitrils mit alkoholischem Alkali erhalten werden kann, ist die Möglichkeit einer Bindungsverschiebung während der Verseifung sehr wohl gegeben. Es erschien mir daher zweckmäßig Abbauversuche mit Fenchonitril vorzunehmen, das einerseits direkt aus Fenchonitril durch Wasserabspaltung, andererseits aus Fencholensäureamid durch Wasserentziehung mit Phosphorpentoxyd dargestellt war. Es ergab sich, daß aus den Nitrilen verschiedener Herkunft bei der Oxydation mit Permanganat *dieselben* Produkte erhalten wurden.

Damit kann als festgestellt gelten, daß beim Übergang von  $\alpha$ -Fenchonitril in  $\alpha$ -Fencholensäure eine Bindungsverschiebung nicht oder wenigstens nicht in erheblichem Maße eintritt.

*Dioxydihydrofenchonitril*,  $C_9H_{15}(OH)_2CN$ .

Eine größere Menge Fenchonitril wurde in Portionen von je 10 g bei 0° mit einer 1 prozentigen Lösung von 7 g Permanganat oxydiert. Die Oxydation verläuft sehr rasch, jedoch bleibt ein Teil des Nitrils unangegriffen und wird durch Destillation mit Wasserdampf entfernt.<sup>1)</sup> Der vom Braunstein abfiltrierte Rückstand wurde unter Zuleiten von Kohlendioxyd eingedampft und die konz. Lösung zehnmal mit Chloroform ausgeschüttelt. Das bei der Reaktion als erstes Oxydationsprodukt entstandene Dioxydihydrofenchonitril wird, da es in Wasser sehr löslich ist, auf diese Weise eventuell nicht vollständig gewonnen. Um das zu erreichen, muß man dann die Flüssigkeit ganz eindampfen und den öligen Rückstand mit Alkohol ausziehen. Der Alkohol nimmt Salze organischer Säuren und das Dioxynitril auf. Säuert

<sup>1)</sup> Oxydiert man auf diese Weise Fenchonitril, wie es z. B. durch Zerlegung von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, und das nur durch fraktionierte Destillation gereinigt ist, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß die von Permanganat in der Kälte nicht mehr angreifbaren Anteile aus *Fenchon* bestehen. Auf diesen Fenchongehalt des Nitrils aus Oxim wurde weiter oben schon aufmerksam gemacht.



man nun nach Verjagen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure an, extrahiert mit Äther und leitet in die getrocknete ätherische Lösung Ammoniak, so fallen die Ammoniaksalze der Säuren sirupös aus und beim Verdunsten des abgegossenen Äthers erhält man die neutralen Produkte, welche das *Dioxynitril* enthalten.

Diese neutralen Produkte stellen zunächst ein dickflüssiges, bräunlich gefärbtes Öl vor, das, der Destillation im Vakuum unterworfen, zwischen 12—14 mm in den Grenzen von 168—220° überging. Die oberhalb 175° siedenden Anteile enthalten eine krystallisierende Substanz, die namentlich aus den höchsten Fraktionen schnell herauskommt, aus den niedrigeren erst nach dem Einimpfen eines Krystalles.

Aus 100 g zur Oxydation gelangten Fenchonitrils erhält man etwa 18 g krystallisiertes Produkt.<sup>1)</sup>

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther und Essigester, wenig in Ligroin.

Beim Umkrystallisieren aus Äther oder Essigester erhält man sie in schönen, farblosen, bisweilen tafelförmig ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 86°.

0,1486 g gaben 0,3550 CO<sub>2</sub> und 0,1254 H<sub>2</sub>O.

0,1606 g „ 10,76 cem Stickgas bei 17° u. 752,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	Gef.
C	65,51	65,17
H	9,35	9,44
N	7,66	7,66

Es liegt also unzweifelhaft die Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N(OH)<sub>2</sub> vor, also ein *Dioxydihydrofenchonitril*.

*Dioxydihydrofencholensäure*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H.

Das Dioxynitril wird beim Kochen mit Natronlauge ziemlich schnell verseift. Die entstehende Säure ist in Wasser leicht, in Äther und in heißem Chloroform

<sup>1)</sup> Die nicht krystallisierten Anteile sind vorläufig noch nicht eingehender untersucht.

schwer löslich. Aus Essigester krystallisiert sie in kurzen dünnen Prismen vom Schmelzp.  $111^{\circ}$ .

0,1140 g gaben 0,2482  $\text{CO}_2$  und 0,0900  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gef.
C	59,36	59,38
H	8,97	8,84

Das *Silbersalz* ist in Wasser sehr löslich.

0,1529 g gaben 0,0534 Ag.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Ag}$	Gef.
Ag	34,92	34,92

Bezüglich des Dioxydihydrofenchonitrils ist vorläufig noch folgendes festgestellt.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht ein mit Wasserdampf flüchtiges, in der Kälte erstarrendes, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei  $62-63^{\circ}$  schmelzendes, an Semicarbazid gehendes Produkt, das wohl als Ketonitril anzusprechen ist. Das Semicarbazon schmilzt bei  $204-206^{\circ}$ .

Bei der weiteren Oxydation des krystallisierten Dioxynitrils mit Permanganat bildet sich u. a. eine *Ketonitrilcarbonsäure*  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , deren *Semicarbazon* bei  $190-192^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

0,1822 g gaben 0,3460  $\text{CO}_2$  und 0,1148  $\text{H}_2\text{O}$ .

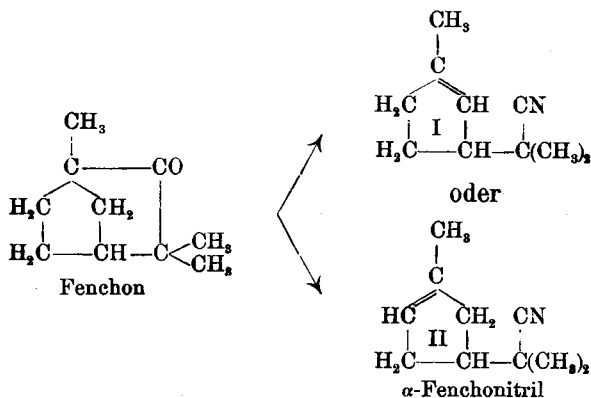
	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$	Gef.
C	51,93	51,77
H	7,13	7,05

Das *Oxim* dieser Säure schmilzt bei  $260-262^{\circ}$  unter Zersetzung:

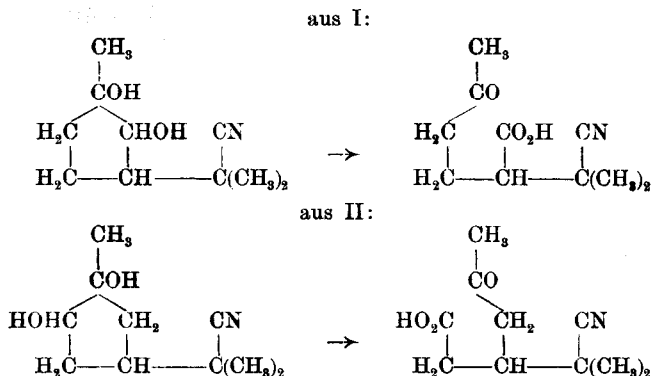
0,1030 g gaben 0,2126  $\text{CO}_2$  und 0,0697  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$	Gef.
C	56,56	56,29
H	7,60	7,57

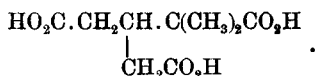
Geht man von der zurzeit wahrscheinlichsten Semmlerschen Fenchonformel aus, so kommen für das  $\alpha$ -Fenchonitril zwei Formeln in Betracht:



Je nachdem man Formel I oder II zugrunde legt, kommt man für das *Dioxynitril* und die daraus gewonnene *Ketonitrilcarbonsäure* zu den Formeln:



Man sieht nun, daß sich I zu einer *Tricarbonsäure*  $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$  muß abbauen lassen, dagegen II zu:



Letztere Verbindung ist aber identisch mit *Iso-camphoronsäure*. Eine Weiterführung des schon begonnenen Abbaus des krystallisierten Dioxynitrils wird also die Frage nach der Konstitution der  $\alpha$ -Fencholensäure zur Entscheidung bringen können.

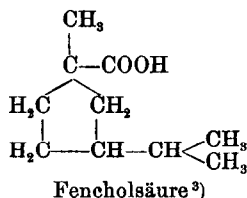
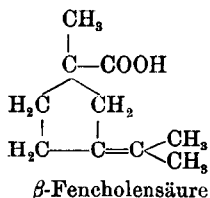
#### IV. Überführung der $\alpha$ - und $\beta$ -Fencholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$ , in die zugehörigen gesättigten Dihydrofencholensäuren, $C_{10}H_{18}O_2$ .

Die Frage, in welcher Beziehung die bekannten hydrierten Fencholensäuren zu der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fencholensäure stehen, ist eine noch offene. Sie hat sich unter Anwendung des Paalschen Reduktionsverfahrens (kolloidales Palladium und freier Wasserstoff) der Lösung näher bringen lassen.<sup>1)</sup>

Anfangs wurden die ungesättigten Fencholensäuren als solche in schwach alkalischer Lösung reduziert. Dann stellte es sich als viel zweckmäßiger heraus, die *Amide* der ungesättigten Säuren zu reduzieren, einerseits weil sie viel leichter in ganz reinem Zustand herzustellen sind als die freien Säuren und weil man in indifferentem Lösungsmittel arbeiten kann, andererseits weil gerade die Amide der gesättigten und der ungesättigten Säuren zwecks Identifizierung zurzeit am geeignetsten sind.

Als Resultat der Versuche mag vorweg genommen werden, daß als reduzierte  $\alpha$ -Fencholensäure wahrscheinlich die von Mahla beschriebene, aus Fenchimin dargestellte<sup>2)</sup> Dihydrofencholensäure gelten muß, während das Reduktionsprodukt der  $\beta$ -Fencholensäure identisch ist mit *Fencholsäure*.<sup>2)</sup>

Die letztere Beziehung läßt sich durch die Formeln



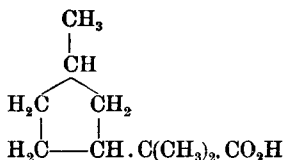
jetzt mit ziemlicher Sicherheit zum Ausdruck bringen. Die Lage der Äthylenbindung in der  $\alpha$ -Fencholensäure

<sup>1)</sup> Vgl. Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Oktober 1910.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3779 (1901).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **369**, 93 (1909).

säure ist noch unbestimmt. Der Dihydro- $\alpha$ -fencholensäure darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formel



zuschreiben.

#### *Versuche mit $\beta$ -Fencholensäure.*

Als Ausgangsmaterial diente aus Ligroin umkrySTALLISIERTE  $\beta$ -Fencholensäure vom Schmelzpt.  $71^\circ$ . Die Verbindung ist rechtsdrehend.

$S = 2,7776$ ,  $L$  (Äther) = 4,6024,  $d = 0,816$ ,  $t = 19^\circ$ ,  $p = 37,14$  Proz  
 $l = 1$  dcm,  $\alpha_D = + 7^\circ 5'$ ,  $[\alpha]_D = + 25,85^\circ$ .

Unter denselben Bedingungen mit  $\text{ClH}$  behandelt, unter denen  $\alpha$ -Fencholensäure leicht ein festes Hydrochlorid gibt, bleibt die  $\beta$ -Fencholensäure unverändert.

Bei der Oxydation mit Permanganat (1 g Säure zu 1,3 g Permanganat in 2prozentiger Lösung bei  $0^\circ$ ) entsteht aus  $\beta$ -Fencholensäure reichlich *Aceton*, das sowohl durch die Jodoformreaktion als auch durch Überführung in das bei  $155$ — $156^\circ$  schmelzende *Phenylsemicarbazon* nachgewiesen wurde. Die oben gegebene Formel für  $\beta$ -Fencholensäure gewinnt durch diese Reaktion eine wesentliche Stütze.

Das *Amid* der  $\beta$ -Fencholensäure wurde sowohl durch Umsetzung des Chlorids mit Ammoniak als auch durch Erhitzen des Ammoniumsalzes auf  $180^\circ$  dargestellt.

Die nach der ersteren Methode gewonnene Verbindung ist nicht leicht ganz frei von Chlor zu erhalten. Die Verbindung ist *rechtsdrehend*. Das daraus durch Wasserabspaltung entstehende  *$\beta$ -Fencholensäurenitril* lieferte weder mit Chlorwasserstoff noch mit Nitrosylchlorid eine feste Verbindung.

Bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium nimmt  $\beta$ -fencholensaures Natrium nur langsam Wasserstoff auf. Aus dem noch

unvollständig reduzierten Produkt wurden die ungesättigten Anteile durch Behandlung mit Permanganat fortgenommen und die gewonnene gesättigte Säure in das *Amid* verwandelt. Die Verbindung schmolz bei 92—93° und lieferte mit Fencholsäureamid vermischt keine Schmelzpunktsdepression. Man darf also schließen, daß bei der Reduktion der  $\beta$ -Fencholensäure Fencholsäure entstanden ist. Dieser Übergang wird aus den oben gegebenen Formeln ohne weiteres verständlich.

*Versuche mit  $\alpha$ -Fencholensäure.*

Die Reduktion des Natriumsalzes der Säure wurde ebenso geleitet, wie bei der  $\beta$ -Fencholensäure, sie verlief aber weit schneller. Nach Fortnahme der ungesättigt gebliebenen Anteile durch Permanganat wurde die entstandene Säure durch das Chlorid hindurch in das Amid verwandelt. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton zeigte das gegen Permanganat beständige Amid den Schmelzp. 129°. <sup>1)</sup>

Nun wurde das ungesättigte  $\alpha$ -Fencholensäureamid (Schmelzp. 114°) in methylalkoholischer Lösung mit Palladium und Wasserstoff der Reduktion unterworfen. Die Wasserstoffaddition vollzog sich sehr glatt. Das entstandene, gegen Permanganat beständige Amid zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzp. 133—134°.

Mahla<sup>2)</sup> hat, wie oben bemerkt, durch Behandeln von Fenchimin  $C_{10}H_{16}:NH$  mit trockner Luft ein Dihydrofenchonitril  $\cdot C_{10}H_{17}N$  erhalten, das ihm bei der partiellen Verseifung ein Dihydrofencholenamid  $C_{10}H_{19}NO$  vom Schmelzp. 130,5° gab. Bei der Wiederholung der Mahlaschen Versuche, unter Einhaltung der von ihm gegebenen Vorschrift, wurde nun ein Säureamid gewonnen, das sich als *nicht einheitlich* erwies, dessen höchst schmelzende Anteile mit dem auf dem Wege der

---

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt ist infolge schwer zu entfernender kleiner Verunreinigungen wohl etwas zu niedrig gefunden.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3779 (1901).

Reduktion aus  $\alpha$ -Fencholensäure bereiteten aber so große Ähnlichkeit aufwiesen, daß eine Identität wahrscheinlich ist. Die Versuche müssen aber noch einmal in größerem Maßstabe durchgeführt werden, ehe die Frage als definitiv gelöst gelten kann.

## Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von O. Wallach.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

[Abhandlung CIV.]

(Eingelaufen am 16. Januar 1911.)

### I. Über $\Delta^6$ -Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexanon(2) (sogen. Isocampher) und über Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexanon.

Bei der Einwirkung von  $N_2O_3$  auf eine ätherische Lösung von Campheroxim und von Fenchonoxim entstehen, wie von Angeli und Rimini<sup>1)</sup> zuerst nachgewiesen worden ist, eigentümliche, gut charakterisierte Verbindungen der Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_2$ , die als *Nitrimine*  $C_9H_{16}>C:N.NO_2$  [oder auch als *Nitrosoxyde*  $C_9H_{16}>C-N-NO$ ] aufgefaßt werden können und die

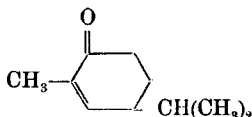


bei der Behandlung mit Ammoniak sich in *Imine*  $(C_9H_{16}):C:NH$  verwandeln.

Die genannten Autoren haben ferner angegeben, daß die beiden, einerseits aus *Campheroxim*, andererseits

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 26, II, 36 (1896).

aus *Fenchonoxim* entstehenden Isomeren,  $C_{10}H_{16}N_2O_2$ , unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure in *ein und dasselbe* ungesättigte Keton  $C_{10}H_{16}O$  übergehen<sup>1)</sup>, das sie, wegen seiner Isomerie mit Campher, seinerzeit als *Isocampher* bezeichnet haben. Diesen wenig glücklich gewählten Namen wird man aber verlassen dürfen, nachdem das neue Keton als einfach ungesättigtes hexacyclisches Keton und zwar als  $\Delta^6$ -Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexenon(2)



erkannt worden ist.<sup>2)</sup>

Im Gegensatz zu der bestimmten Angabe von Angeli und Rimini haben es Mahla und Tiemann<sup>3)</sup> aber als zweifelhaft hingestellt, ob die aus Campher und aus Fenchon auf dem angegebenen Wege gewonnenen Ketone  $C_{10}H_{16}O$  wirklich identisch seien.

Es schien mir wünschenswert, diese Frage zur Entscheidung zu bringen. Ich habe die nachfolgenden Versuche aber auch noch aus einem anderen Grunde angestellt. Nach den vorliegenden Angaben ist der „*Isocampher*“ ein Keton der *Metahydrocymolreihe*. Die genaue Kenntnis dieser Gruppe von Verbindungen ist nun von einigen allgemeinen Gesichtspunkten aus von Wichtigkeit, z. B. wegen der Beziehungen dieser Körperklasse zum *Sylvestren*, aber auch schon deshalb, weil wir noch sehr ungenügend darüber unterrichtet sind, wie sich in bezug auf ihre *physikalischen Eigenschaften* hydrierte Verbindungen der *para*- und der *meta-Cymolreihe* zu einander verhalten. Man wird nun sehen, daß die bis dahin vorliegenden Angaben über das erwähnte Keton  $C_{10}H_{16}O$  und seine Reduktionsprodukte noch recht lückenhaft, zum Teil auch nicht ganz exakt waren.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. **26**, 229, 509 (1896).

<sup>2)</sup> Rimini, Gazz. chim. **30**, I, 599 (1900).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2819 (1896).



Was über die Entstehung und über die Eigenschaften der Verbindungen  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  (Nitrimine) aus *Campher-oxim* und aus *Fenchonoxim* in der Literatur mitgeteilt ist, fand ich vollkommen bestätigt. Bezüglich der Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  aus *Fenchonoxim* möchte ich auf Grund eigener Beobachtungen noch folgendes angeben.

Man krystallisiert die Verbindung zweckmäßig aus Methylalkohol in der Weise um, daß man 10 g in 20 ccm warmem Holzgeist löst und dann ein wenig Wasser hinzufügt. Die reine Verbindung schmilzt bei  $59-60^{\circ}$ .<sup>1)</sup> Sie ist *rechtsdrehend*.

$S = 0,7364$ ,  $L$  (Methylalkohol) =  $8,7046$ ,  $p = 7,50$  Proz.,  $t = 20^{\circ}$ ,  
 $d = 0,809$ ,  $l = 1$  dcm,  $\alpha = +1^{\circ}38'$ ,  $[\alpha]_D = +25,83^{\circ}$ .

Die Substanz ist *mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig* und kann auf Grund dieser Eigenschaft gegebenenfalls von Verunreinigungen befreit werden.

Die entsprechende Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  (Nitrimin) aus Campher ist wegen ihres niedrigeren Schmelzpunkts ( $45^{\circ}$ ) nicht ganz so bequem zu reinigen, wie die aus Fenchon. Beide verhalten sich gegen *konz. Schwefelsäure* ganz gleich und genau so wie Angeli und Rimini<sup>2)</sup> es beschrieben haben, d. h. beim langsamen Eintragen der Substanz in die kalt gehaltene Säure entbindet sich Stickoxydul, und wenn man nach beendeter Reaktion die klare, rotgelb gefärbte Flüssigkeit in Eiswasser gießt, so scheidet sich ein Öl ab, welches das Keton  $C_{10}H_{16}O$  enthält. Was aus den bisher veröffentlichten Angaben *nicht* hervorgeht und was besondere Erwähnung verdient, das ist der Umstand, daß sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Verbindungen  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  keineswegs *direkt* ein Keton bildet, sondern eine *Schwefelsäureverbindung*, die erst in Berührung mit Wasser unter Abspaltung eines Ketons zerfällt. Ferner ist hervorzuheben,

<sup>1)</sup> Rimini gibt  $66-67^{\circ}$  an (Gazz. chim. **26**, II, 504 [1896]),  
Tiemann und Mahla  $58^{\circ}$  (Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2818 [1896]).

<sup>2)</sup> Gazz. chim. **26**, II, 36, 509 (1896).

daß auch bei vorsichtigstem Arbeiten ein großer Teil der Substanz verharzt und daher die Ausbeuten an Keton recht mangelhaft sind.

Daß sich bei der Einwirkung von kalter konz. Schwefelsäure auf die Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  aus Fenchon keine Spur von freiem Keton bildet, erkennt man, wenn man sich folgender Versuchsanordnung bedient.

Man löst 10 g der Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  aus Fenchon in 50 ccm trockenem Ligroin und schichtet unter Eiskühlung die Lösung auf ein gleiches (oder auch doppeltes) Volum konz. Schwefelsäure und schüttelt die geschichteten Flüssigkeiten allmählich durch. Es erfolgt Gasentwicklung und die Verbindung  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  wird der Ligroinlösung durch die konz. Schwefelsäure schließlich so vollständig entzogen, daß nichts im Ligroin verbleibt. Hätte sich bei der Zersetzung freies Keton gebildet, so würde es im Ligroin enthalten sein. Man bekommt das Keton eben erst, wenn man das Ligroin von der saueren Schicht trennt und diese in *Wasser* gießt. Durch Abtreiben mit Wasserdampf kann man das Keton dann bequem gewinnen. Das frisch übergegangene ungesättigte Keton geht in alkoholischer Lösung sehr schnell an Semicarbazid. Die Ausbeute überstieg kaum 25 Proz. vom Gewicht des angewandten Nitrimins. Es ist zu beachten, daß das Rohketon *nie ganz einheitlich ist*, sondern, je nach dem angewandten Ausgangsmaterial, *Fenchon* oder *Campher* beigemengt enthält. Das erklärt sich leicht, da nach früheren Beobachtungen verdünnte Mineralsäuren die Verbindungen  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  unter Entstehung der Ausgangsketone spalten. In geringem Umfang erfolgt diese Spaltung nun auch bei Anwendung gewöhnlicher konz. Schwefelsäure. Da Fenchon sehr langsam an Semicarbazid geht, kann man nach Behandlung des erwähnten Rohketons mit Semicarbazidlösung das Fenchon sehr leicht entfernen und in den von den Semicarbazonkrystallen abgegossenen Laugen nachweisen.

Da Campher schnell ein Semicarbazon liefert, so ist bei Anwendung von Camphernitrimin für die Umsetzung mit konz. Schwefelsäure der eventuelle Camphergehalt des auf die angegebene Weise erhaltenen Rohsemicarbazons besonders zu berücksichtigen.

Man reinigt das rohe Semicarbazon, indem man auf 1 g 30 ccm kochenden absoluten Alkohol als Lösungsmittel benutzt und wiederholt umkrystallisiert.

Sei es nun, daß man vom *Fenchon* oder vom *Campher* ausgegangen ist: man erhält auf dem angegebenen Wege immer dasselbe *identische Produkt*. Das Semicarbazon des ungesättigten Ketons  $C_{10}H_{16}O$  bildet kleine bei  $214^{\circ}$  schmelzende Kryställchen. (Angeli und Rimini<sup>1)</sup> fanden  $216^{\circ}$ .)

Aus dem reinen Semicarbazon läßt sich das Keton durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure zwar leicht regenerieren, aber es tritt dabei partielle Verharzung ein. Das freie Keton gibt beim Erwärmen mit methylalkoholischer Hydroxylaminlösung ein gut krystallisierendes bei  $105^{\circ}$  schmelzendes *Oxim*<sup>2)</sup>, das sich in methylalkoholischer Lösung *linksdrehend* erwies, sei es, daß es sich vom Fenchon oder vom Campher als Ausgangsmaterial ableitete.

Es darf daher als feststehend betrachtet werden, daß die Angabe von Angeli und Rimini richtig ist: Die beiden isomeren Nitrimine  $C_{10}H_{16}N_2O_2$  aus Fenchonoxim und aus Campheroxim liefern bei der Zerlegung mit konz. Schwefelsäure *dasselbe* ungesättigte Keton  $C_{10}H_{16}O$ . Daß man aus Fenchon und aus Campher bei gewissen Reaktionen dieselben Umwandlungsprodukte erhält, ist ja übrigens auch sonst schon beobachtet. So läßt sich z. B. sowohl Fenchon als auch Campher bei direktem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Acetyloxytol verwandeln.<sup>3)</sup>

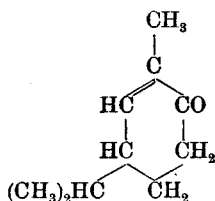
<sup>1)</sup> Gazz. chim. **26**, II, 36, 509 (1896).

<sup>2)</sup> Vgl. Rimini, Gazz. chim. **26**, II, 229, 509 (1896).

<sup>3)</sup> Diese Annalen **315**, 297 (1901).

Die Konstitution des von ihnen als „*Isocampher*“ bezeichneten ungesättigten Ketons  $C_{10}H_{16}O$  ist durch Angeli und Rimini auch schon ausreichend geklärt. Sie erhielten daraus bei der Oxydation mit Permanganat<sup>1)</sup> neben Essigsäure eine Säure  $C_8H_{14}O_4$  vom Schmelzp.  $96^\circ$ , die sie als  $\alpha$ -*Isopropylglutarsäure* erkannten und mit der von W. H. Perkin auf synthetischem Wege gewonnenen Säure identifizierten.

Damit war die Annahme für die Konstitution des Ketons als  $\Delta^6$ -*Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexenon(2)*



genügend gestützt. Nichtsdestoweniger ist eine auffallende Tatsache zu registrieren, die hier nicht mit Stillschweigen übergangen werden soll. Die von Angeli und Rimini erhaltene  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure ist — eben weil sie sich mit der Perkinschen als völlig identisch erwiesen hat — optisch *inaktiv*. Nun wird bei der Oxydation des oben formulierten Ketons zu Isopropylglutarsäure das die optischen Eigenschaften bedingende asymmetrische Kohlenstoffatom gar nicht alteriert. Man sollte daher auch das Auftreten der optisch aktiven Säure erwarten, wenn man von optisch aktivem Material ausgeht. Das trifft in ganz analogen Fällen auch zu.<sup>2)</sup> Es ist nicht recht einzusehen, warum im vorliegenden Fall eine vollständige Razemisierung bei der Oxydation eintritt. Daß die Beobachtung von Angeli und Rimini richtig ist, wurde übrigens durch einen besonderen Ver-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 26, II, 42, 518 (1896).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. die in der vorhergehenden Abhandlung (CIII) besprochene Oxydation des  $\Delta^1$ -Methyl(1)-isopropyl(3)-cyclopentens zu aktiver  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure.

sich festgestellt. Bei der Oxydation des aus aktivem Semicarbazon regenerierten ungesättigten Ketons mit Permanganat bei 0° wurde eine ganz inaktive Isopropylglutarsäure erhalten.

Es sollen nun die *physikalischen Eigenschaften* des ungesättigten Ketons besprochen werden, deren genaue Feststellung mit recht erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist, da die Verbindung wegen ihrer großen Veränderlichkeit schlecht zu handhaben ist.

Wie schon bemerkt wurde, tritt bereits teilweise Verharzung ein, wenn man das Semicarbazon durch Erwärmen mit Schwefelsäure zerlegt und dann mit Wasserdampf destilliert. Ebenso tritt beim Trocknen mit Pottasche nach einiger Zeit merkliche Veränderung ein und auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Ich fand für ein aus dem reinen Semicarbazon regeneriertes, mit Wasserdampf übergetriebenes, schnell getrocknetes (aber nicht noch einmal trocken destilliertes) Präparat:

$$d_{20} = 0,9260, \quad n_D = 1,4758 \text{ bei } 20^\circ.$$

	Ber. für $C_{10}H_{16}O$	Gef.
M	45,82	46,39

Der Siedepunkt dieses Präparates bei gewöhnlichem Druck lag bei 216°. Denselben Siedepunkt geben auch Angeli und Rimini an<sup>1)</sup>, die sonstige Konstanten nicht bestimmten. Mahla und Tiemann<sup>2)</sup> fanden:

$$\text{Siedep. } 215^\circ, \quad d_{21} = 0,9191, \quad n_D = 1,4798, \quad M = 47,00.$$

Der letztere Wert für die Molekularrefraktion ist augenscheinlich zu hoch gefunden.

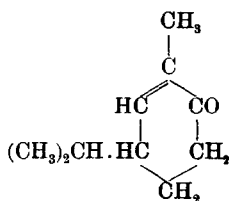
Es ist nun von besonderem Interesse die Konstanten des Ketons mit den für das *Carvotanacetone* ermittelten<sup>3)</sup> zu vergleichen, denn wie ein Blick auf die folgenden

<sup>1)</sup> Gazz. chim. **26**, II, 36 (1896).

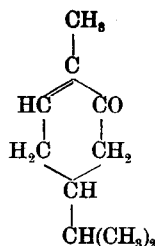
<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2816 (1896).

<sup>3)</sup> Vgl. diese Annalen **336**, 39 (1904) u. **362**, 275 (1908).

Formeln zeigt, darf man es als ein Carvotanaceton der Metareihe betrachten:

sogen. *Isocampher*

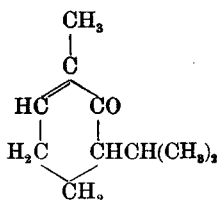
Siedep.	216°
d	0,926
n <sub>D</sub>	1,4758
M	46,39

*Carvotanaceton*

228°
0,934
1,4822
46,41

Besonders fällt hier die durch die veränderte Stellung des Isopropyls bedingte *Erniedrigung des Siedepunktes* in die Augen.

Noch niedriger siedet ein von mir früher erhaltenes Keton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  der Metareihe, von noch nicht ganz sicher gestellter Konstitution<sup>1)</sup>, das wahrscheinlich aber der Formel entspricht:



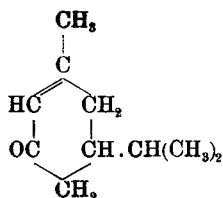
Für dieses wurde gefunden:

Siedep. 208—209°,  $d_{20} = 0,9202$ ,  $n_D = 1,4749$ ,  $M = 46,5$ .

Man darf aus diesen Befunden, die sich schon bekannten Gesetzmäßigkeiten unterordnen, schließen, daß die Angabe von Knövenagel<sup>2)</sup> schwerlich richtig ist, nach der das  $\Delta^6$ -Methyl(1)-isopropyl(3)-hexenon(5):

<sup>1)</sup> Diese Annalen 360, 78, 79 (1908).

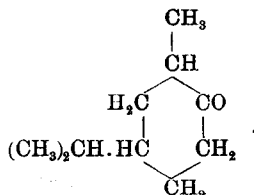
<sup>2)</sup> Diese Annalen 288, 328, 357 (1895); 297, 113 (1897); Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1089 (1893).



bei 244—245° sieden soll. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die untersuchte Substanz (für die sonstige Konstantenbestimmungen nicht vorliegen) noch viel von dem zugehörigen *Phenol* enthielt, das sich unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen leicht bilden kann. Für dies *Phenol* wird von demselben Forscher der Siedepunkt zu 241° angegeben<sup>1)</sup>, also noch etwas niedriger als für die als hydrierte Verbindung angesprochene Substanz.

Das  $\Delta^6$ -*Methyl(1)-isopropyl(5)-hexenon(2)* (*Isocampher*) erinnert im Geruch an *Pinocarvon*. Wie das *Carvotanacetone* verbindet es sich mit Schwefelwasserstoff, das Additionsprodukt konnte aber bisher nur ölförmig erhalten werden. Ebenso wenig war ein festes Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd (in alkoholisch-alkalischer Lösung) zu erzielen.<sup>2)</sup>

*Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexanon(2),*



Das eben besprochene ungesättigte Keton läßt sich, in feuchtem Äther gelöst, ziemlich gut mit metallischem Natrium reduzieren. Es entsteht dabei etwas *Pinakon*,

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2347 (1894).

<sup>2)</sup> Die Annahme von Angeli und Rimini (*Gazz.* 26, II, 37, [1896]), daß mit Benzaldehyd überhaupt keine Reaktion eintritt, ist nicht zutreffend.

von dem man den entstandenen Alkohol durch Destillation mit Wasserdampf leicht trennen kann. Nicht reduzierte Anteile wurden durch Schütteln mit Permanganat bei niederer Temperatur fortgenommen und der gesättigte Alkohol dann mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert, das entstandene Keton mit Dampf abgeblasen und an Semicarbazid gebunden.

Das *Semicarbazon* läßt sich aus der fünffachen Menge Methylalkohol gut umkrystallisieren und schmilzt bei 162—163°. Denselben Schmelzpunkt fanden Angeli und Rimini<sup>1)</sup>, die aber nur so wenig Substanz in Händen hatten, daß sie nicht zur Analyse reichte. Darauf ist es zurückzuführen, daß die Genannten für das freie Keton den Siedepunkt mit 203° zu niedrig gefunden haben.

Gegen 15 g reines Semicarbazon wurden durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das entstandene Keton mit Wasserdampf abgetrieben. Der Kolbenrückstand war grün gefärbt und enthielt etwas verharzte Substanz. Das übergegangene gesättigte Keton wurde über Pottasche getrocknet und dann die Konstanten bestimmt.

Siedepunkt: 211—212°,  $d_{21} = 0,8885$ ,  $n_D = 1,4466$  bei 20°.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
M	46,22	46,28

Der Geruch des Ketons erinnert an Menthon, gleichzeitig aber etwas an Amylacetat und an die gesättigten cyclischen Hexanone, welche Acetyl in der Seitenkette tragen.

*Methyl(1)-isopropyl(5)-cyclohexanol(2).*

Um zu diesem Präparat zu gelangen, wurde das ganz reine gesättigte Keton in ätherischer Lösung mit Natrium reduziert. Das in gewohnter Weise isolierte Präparat zeigte folgende Eigenschaften:

Siedepunkt 215—216° ohne Spur von Zersetzung,  
 $d_{21} = 0,889$ ,  $n_D = 1,4563$  bei 21°.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 26, II, 41 (1896).



	Ber. für $C_{10}H_{18}OH$	Gef.
M	47,55	47,73
0,2475 g gaben 0,6940 $CO_2$ und 0,2768 $H_2O$ .		
	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.
C	76,85	76,47
H	12,91	12,51

Angeli und Rimini konnten diesen Alkohol nicht rein erhalten und geben an, daß er nicht ohne Zersetzung destillierbar sei, sondern dabei unter Wasserabspaltung teilweise in Kohlenwasserstoff übergehe.<sup>1)</sup> Spika hat dann diese Angaben wiederholt<sup>2)</sup> und daher versucht den Alkohol aus der durch Reduktion des bei  $106^0$  schmelzenden Oxims,  $C_{10}H_{16}NOH$ , entstehenden Base  $C_{10}H_{18}NH_2$  durch Behandlung mit salpetriger Säure zu gewinnen. Die physikalischen Eigenschaften des so erhaltenen Präparats sind nicht angegeben.

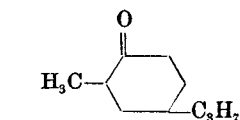
Der Irrtum, daß der gesättigte Alkohol bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar sei, ist darauf zurückzuführen, daß das Präparat Fremdstoffe enthielt, welche beim Erhitzen Anstoß zum Zerfall geben. Solche Erscheinungen kann man häufig beobachten. Auch für Tetrahydrocarveol ist z. B. die Angabe gemacht, daß der Alkohol nicht unzersetzt destillierbar sei<sup>3)</sup>, während die reine Substanz bei gewöhnlichem Druck ganz ohne Zersetzung siedet.

Der beschriebene gesättigte Alkohol riecht angenehm, ähnlich wie Tetrahydrocarveol und Terpeneol. Ein Vergleich der eben besprochenen Verbindungen der Metareihe mit denen der Parareihe, also mit Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarveol, zeigt deutlich, daß auch bei den gesättigten Metaverbindungen Siedepunkte und Dichten etwas *niedriger* liegen, als bei den Isomeren der Parareihe wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich wird:

<sup>1)</sup> Gazz. chim. 26, II, 40 (1896).

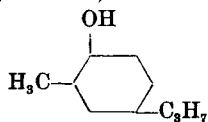
<sup>2)</sup> Gazz. chim. 31, 286 (1901).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 26, 822 (1893).



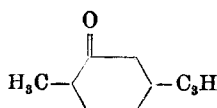
Siedep. 211—212°

d 0,8885

 $n_D$  1,4466

Siedep. 215—216°

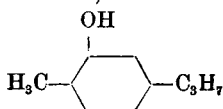
d 0,889

 $n_D$  1,4563

220—221°

0,904

1,4554



220°

0,904

1,4636

Bei der Ausarbeitung dieses Kapitels habe ich mich der geschickten Mitwirkung des Herrn Dr. Paul Virck zu erfreuen gehabt.

## II. Über die Verbindungsfähigkeit ungesättigter Nitrile mit Nitrosylchlorid.

(Mitbearbeitet von *Friedrich Henjes*.)

Die in Abhandlung CIII mitgeteilte Beobachtung, daß sich *Fenchonitril* so besonders leicht mit *Nitrosylchlorid* zu einer krystallisierten Verbindung vereinigt, war auffallend. Bisher hat man diese Eigenschaft wesentlich bei ungesättigten *Kohlenwasserstoffen* mit ganz besonderer Lage der Äthylenbindung kennen gelernt und bei einigen ungesättigten *sauerstoffhaltigen* Verbindungen ( $\alpha$ -Terpineol, Pinol). Dagegen habe ich früher mehrfach vergebens versucht z. B. aus ungesättigten *Säuren* oder *Estern* solcher Säuren gut charakterisierte Nitrosochloride zu erhalten. Es zeigte sich auch alsbald, daß die aus dem  $\alpha$ -Fenchonitril erhaltliche  $\alpha$ -Fencholensäure keine Neigung mehr zeigt, ein gut charakterisiertes Additionsprodukt mit NOCl zu liefern.

Daraus mußte man schließen, daß die Anwesenheit der *Cyan*-Gruppe in dem ungesättigten Komplex die Additionsfähigkeit einer Äthylenbindung zu NOCl in positivem Sinne zu beeinflussen vermag.

Einige vorläufige Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen.

*Menthonitrilnitrosochlorid*,  $C_{10}H_{17}N.NOCl$ .

5 ccm Menthonitril<sup>1)</sup> werden in 10 ccm Eisessig gelöst. in das stark abgekühlte Gemisch 5 ccm Äthyl-nitrit gegeben und dann eine Mischung von 3 ccm konz. Salzsäure und 3 ccm Eisessig langsam eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich tief grün und scheidet nach einigen Stunden reichlich Nitrosochlorid aus, das abgesaugt, ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 96—97°.

0,1640 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 20° und 754 mm Druck.  
0,1778 g „ 0,1191 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N.NOCl$	Gef.
N	12,98	12,74
Cl	16,37	16,56

Mit Piperidin ließ sich das Nitrosochlorid zu einem *Nitrolpiperidid* umsetzen. Die aus Methylalkohol umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 83—85°.

0,1549 g gaben 0,3836 CO<sub>2</sub> und 0,1398 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N.NONC_5H_{10}$	Gef.
C	67,85	67,54
H	10,25	10,03

Bei den Versuchen aus dem Nitrosochlorid Chlorwasserstoff abzuspalten oder die Verbindung in Eisessiglösung mit Zinn zu reduzieren, wurde Menthonitril regeneriert.

*Citronellanitrilnitrosochlorid*,  $C_{10}H_{17}N.NOCl$ .

Das aus dem Oxim des Citronellals leicht gewinnbare Nitril addiert unter denselben Bedingungen Nitrosylchlorid wie das Menthonitril. Die Verbindung schmilzt bei 106°.

0,1250 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.  
0,2216 g „ 0,1475 AgCl.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 277, 157 (1893); 278, 308 (1894); 296, 124 (1897).

	Ber. für $C_{10}H_{17}N.NOCl$	Gef.
N	12,93	12,91
Cl <sub>2</sub>	16,37	16,46

Das zugehörige *Nitrolpiperidid* schmilzt bei 88—90°.

0,2105 g gaben 0,5248 CO<sub>2</sub> und 0,1926 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N.NONC_6H_{10}$	Gef.
C	67,85	67,91
H	10,25	10,23

Das *Nitrol-p-toluidid* schmolz nach geeigneter Reinigung (durch das aus ätherischer Lösung gefällte Chlorhydrat hindurch) und Krystallisation aus absolutem Alkohol bei 107—108°.

0,1449 g gaben 0,3700 CO<sub>2</sub> und 0,1110 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N.NOC_7H_7NH$	Gef.
C	71,01	71,26
H	8,77	8,77

Bei anderen Umsetzungsversuchen wurde aus dem Nitrosochlorid Citronellanitril regeneriert.

Aus *Camphonitril* und *Pulegensäurenitril* wurden bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid schwere blaugrün gefärbte Öle erhalten, aus denen sich aber keine festen Produkte abschieden. Ebenso wenig lieferte das Nitril der *β-Fencholensäure* ein festes Produkt. Es kann wohl aber kaum zweifelhaft sein, daß man bei einer systematischen Untersuchung der Nitrile ungesättigter Säuren auf ihre Additionsfähigkeit zu Nitrosylchlorid noch zu manchen positiven Ergebnissen kommen wird.

# Über die Desmotropie des Formyldeoxybenzoins;

von *Wilhelm Wislicenus* und *Alexander Ruthing*.

[Mitteilung

aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 17. Januar 1911).

Durch Kondensation von Ameisensäureester und Desoxybenzoin haben Claisen und Meyerowitz<sup>1)</sup> vor längerer Zeit das *Formyldeoxybenzoin* erhalten und als eine gelblich weiße, bei 110° schmelzende Substanz beschrieben, die eine dunkelviolette Eisenchloridreaktion und ein hellgrünes Kupfersalz gibt.<sup>2)</sup> Da die Konstitution (I) mit der des Formylphenylessigsters (II) große



Ähnlichkeit hat, so erschien uns eine vergleichende Untersuchung wünschenswert. Hierbei wurde ein eigenartiger Desmotropiefall aufgedeckt, der uns sowohl für die Beurteilung der Isomerieverhältnisse des Formylphenylessigesters, wie auch für die Desmotropiefrage im allgemeinen von Interesse zu sein scheint.

## Darstellung des Formyldeoxybenzoins.

Die Versuche waren zunächst durch die geringe Ausbeute an Formyldeoxybenzoin erschwert. Das Verfahren von Claisen und Meyerowitz, welche als Kondensationsmittel Natriumäthylat in ätherischer Suspension

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 3278 (1889).

<sup>2)</sup> Nachdem die vorliegende Arbeit abgeschlossen war, fanden wir in der Dissertation von Jörisen (Basel, 1893) noch einige weitere Angaben über das Formyldeoxybenzoin, die an den betreffenden Stellen unserer Abhandlung Erwähnung finden werden. Von desmotropen Formen des Formyldeoxybenzoins erwähnt Jörisen nichts.

angewendet haben<sup>1)</sup>, erbrachte uns nicht viel mehr als 10 Proz. der theoretischen Menge. Auch metallisches Natrium,<sup>2)</sup> Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung<sup>3)</sup> und Natriumamylat gaben nur wenig bessere Resultate. Nach zahlreichen Abänderungen gelang es, in der nachstehend beschriebenen Weise die Ausbeute auf 60—70 Proz. der berechneten zu steigern.<sup>4)</sup>

Zu einer gut gekühlten Lösung von 12 g Natrium in 150 ccm ganz absoluten Alkohols gibt man etwa 40 g säurefreien Ameisensäureester und läßt unter Ausschluß von Feuchtigkeit und bei guter Eiskühlung 3—4 Stunden stehen. Während dieser Zeit darf keine Gasentwicklung eintreten, welche auf eine Zersetzung des Ameisensäureesters hindeuten würde. Danach setzt man 100 g festes gepulvertes Desoxybenzoin zu und schüttelt kräftig um. Es geht in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun.

Nachdem das Reaktionsgemisch einige Tage, erst in der Kälte und dann bei gewöhnlicher Temperatur, gestanden hat, gießt man es in die zehnfache Menge eiskalten Wassers, wobei sich das unveränderte Desoxybenzoin abscheidet. Das Filtrat wird mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure allmählich angesäuert, wobei das Formyldesoxybenzoin in hellgelben Flocken ausfällt. Dieses Rohprodukt schmilzt, nachdem es im Exsiccator

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 3275.

<sup>2)</sup> Jörissen (Diss.) gibt in diesem Falle 45 Proz. Ausbeute an, die wir aber nicht erreichen konnten. Natriumamid als Kondensationsmittel haben wir bisher nicht versucht.

<sup>3)</sup> Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1827 [1910] usw.

<sup>4)</sup> Für die Synthesen, in denen Ameisensäureester als „Esterkomponente“ dient, ist sonst das metallische Natrium in ätherischer Suspension als Kondensationsmittel vorzuziehen (W. Wislicenus, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 2930 [1887]). Hier aber ist es besser, mit der Claiserschen Natriumäthylatlösung zu arbeiten. Das Verfahren ist der *dritten* von W. Wislicenus angegebenen Darstellungsweise des *Oxalessigesters* nachgebildet (diese Annalen **246**, 316 [1888]). Für die Kondensation von Ameisensäureester mit Hippursäureester hat es E. Erlenmeyer (ebenda **337**, 251 [1904]) benutzt.

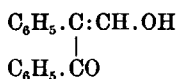
getrocknet ist, beim Erhitzen im Schmelzröhrchen teilweise bei etwa 75°, erstarrt dann wieder und schmilzt noch einmal bei 110°. Diese Erscheinung ist verursacht durch das Auftreten von Formyldeoxybenzoin in *zwei verschiedenen, ineinander umwandelbaren desmotropen Formen*.

Zur Reinigung kann man das ausgefällte Rohprodukt im Vakuum destillieren. Kühlt man das Destillat rasch ab, so erhält man die  $\alpha$ -Form. Letztere entsteht auch, wenn man aus Ligroin umkrystallisiert, dagegen bildet sich die  $\beta$ -Form, wenn man als Krystallisationsmittel verdünnten Alkohol benutzt.

*$\alpha$ -Formyldeoxybenzoin.*

(Oxymethylen-*deoxybenzoin*.)

Aus Gründen, die unten auseinandergesetzt werden, halten wir diese Form für das „*Oxymethylen-*deoxybenzoin**“:



Aus heißem Ligroin vom Siedep. 100—120° krystallisiert es in derben Nadeln oder Prismen. Beim Eindunsten von Benzollösungen oder beim Erstarren von Schmelzflüssen bildet es gern eisblumenähnliche Figuren. Die Farbe der gepulverten Substanz stimmt ziemlich genau mit der des gewöhnlichen Schwefels überein. Die Lösungen sind gelblich bis hellgelb. Die  $\alpha$ -Form schmilzt bei 76—80° unvollkommen, weil sie sich dabei ziemlich rasch in die  $\beta$ -Form umlagert. Steigert man bei dem gewöhnlichen Verfahren die Temperatur im Schmelzpunktsapparat nicht zu langsam, so beginnt die Probe bei *etwas über 70° zu sintern, schmilzt teilweise* oder gelegentlich auch völlig *zwischen 76° und 80°*, um dann wieder zu erstarren. (Ist die Substanz bei 80° ganz geschmolzen, so kann man das Wiedererstarren bei der Temperatur von 80—85° durch Reiben mit einem Glasfaden nach einigen Minuten hervorrufen.) Das endgültige

Schmelzen erfolgt dann bei 111—113°. Bei 14 mm Druck und 183° siedet die Substanz unzersetzt.

0,1443 g gaben 0,4255 CO<sub>2</sub> und 0,0725 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	80,3	80,4
H	5,4	5,6

Gefrierpunktserniedrigung in Phenol:

0,1089 g Substanz in 10,5 g Phenol: 0,340°.

0,0923 g „ „ 10,5 g „ 0,290°.

Mol.-Gew. Ber. 224. Gef. 220 und 218.

In *Benzol* und *Chloroform* *löst sich die Substanz sehr leicht* schon bei gewöhnlicher Temperatur mit gelblicher Farbe. *Petroläther* löst nur in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte weniger. In *Äther* ist das  $\alpha$ -Formyl-desoxybenzoin ziemlich gut, doch anscheinend nicht ohne Umlagerung löslich. Eigentümlich ist das Verhalten zu *Alkohol*. An sich ist die Substanz darin ziemlich leicht löslich, verwandelt sich aber äußerst schnell in die farblose, schwer lösliche  $\beta$ -Form. Übergießt man z. B. eine Probe unter Umschütteln mit wenig *Alkohol*, so wird der größte Teil innerhalb einer Minute farblos, ohne in Lösung zu gehen. Wenn die alkoholische Lösung vorher klar abgegossen wird, so scheidet sich aus dieser Lösung, die anfangs etwas gelblich ist, ebenfalls innerhalb einiger Minuten etwas farblose  $\beta$ -Form in Krystallen aus, während die Flüssigkeit ebenfalls farblos wird. Beim Kochen mit *Wasser* schmilzt die  $\alpha$ -Form zu gelblichen Öltropfen, die aber auch in einigen Minuten zu farblosen Kuchen erstarren, wobei sie ebenfalls in die  $\beta$ -Form umgelagert sind. Konzentrierte *Schwefelsäure* löst mit intensiv gelber Farbe.

Die *Eisenchloridreaktion* ist ein trübes Weinrot bis Violettrot (als „violett“ aber, wie Claisen und Meyerowitz, können wir sie nicht bezeichnen). Da die Reaktion in alkoholischer Lösung beobachtet wurde, in diesem Medium aber eine rasche Umlagerung in  $\beta$ -Form erfolgt, so könnte die Färbung auch auf der Anwesenheit der

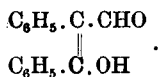


letzteren beruhen. Es wurde deshalb so verfahren, daß die  $\alpha$ -Form zunächst in Benzol gelöst und mit einigen Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung versetzt wurde. Da diese Lösungen sich nicht mischen, so tritt zunächst keine Färbung auf. Sowie man nun Alkohol zugibt, so daß eine homogene Lösung entsteht, tritt die Färbung aufs intensivste ein. Auch eine reine Benzollösung der  $\alpha$ -Form färbt sich sofort, wenn man eine ebensolche Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid hinzugibt. Es kann also kein Zweifel bestehen, daß die  $\alpha$ -Form für sich die Eisenchloridreaktion gibt.

Beim Aufbewahren zeigen die Präparate der  $\alpha$ -Form schon nach wenigen Tagen die Anzeichen einer Umwandlung. Das Krystallpulver backt zusammen und bekommt allmählich eine unansehnliche grauweiße Farbe. Es ist nach einiger Zeit so gut wie vollständig in die „ $\beta$ -Form“ übergegangen. Ein deutlicher Geruch nach Ameisensäure deutet aber darauf hin, daß nebenher eine, wenn auch quantitativ geringfügige Zersetzung eingetreten ist.

#### *$\beta$ -Form des Formyldeoxybenzoin.*

Diese Form halten wir, wie später begründet werden wird, für die zweite Enolform von folgender Konstitution:



Sie entsteht, wie angegeben, von selbst aus der  $\alpha$ -Form bei längerem Aufbewahren, rascher, wenn man diese mit wenig Alkohol in Berührung läßt, z. B. wenn man sie auf Ton ausbreitet und mit Alkohol durchfeuchtet.

Zur Reinigung kann man direkt das gefällte Rohprodukt oder auch die reine  $\alpha$ -Form benutzen, indem man diese mit der 30 fachen Menge 50 prozentigen Alkohols bis zur Auflösung oder wenig länger zum gelinden Sieden erhitzt und dann die filtrierte Lösung langsam erkalten läßt. Die Krystalle färben sich dabei manchmal rötlich

oder bräunlich, was von der Anwesenheit von Eisen-  
spuren herrührt. Durch Waschen mit Petroläther und  
nochmaliges Umkrystallisieren in der oben geschilderten  
Weise kann man sie ganz rein erhalten. Es sind mikro-  
skopisch kleine *farblose Täfelchen* von rhombischem Umriß.  
Sie *schmelzen, ohne vorher zu erweichen, bei 112—113°* zu  
einer deutlich gelben Flüssigkeit, welche bei raschem  
Abkühlen die Krystalle der  $\alpha$ -Form gibt.

0,3394 g gaben 0,9994 CO<sub>2</sub> und 0,1736 H<sub>2</sub>O.

0,1716 g „ 0,5028 CO<sub>2</sub> „ 0,0887 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
C	80,3	80,3	79,9
H	5,4	5,7	5,8

#### Gefrierpunktserniedrigungen.

0,1000 g gaben in 10,2 Phenol: 0,32°.

0,0985 g „ „ 10,2 „ : 0,31°.

0,1077 g „ „ 10,2 „ : 0,33°.

	Ber.	Gef.		
Mol.-Gew.	224	221	224	220

In den Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet sich  
die  $\beta$ - von der  $\alpha$ -Form beträchtlich. Sie ist *in Benzol*  
bei gewöhnlicher Temperatur *sehr schwer*, beim Erwärmen  
nur unter Gelbfärbung und Umlagerung in  $\alpha$ -Form lös-  
lich. In Petroläther löst sie sich auch in der Wärme  
so gut wie nicht. Auch in kaltem Alkohol lösen sich  
weniger als 2 Proz. In Äther ist sie etwas leichter, in  
Chloroform leicht löslich. Von kochendem Wasser wird  
nur sehr wenig, aber unverändert aufgenommen. In  
konz. Schwefelsäure löst sich die  $\beta$ -Form mit intensiv  
gelber Farbe, genau wie die  $\alpha$ -Form.

Durch kaltes Benzol oder durch warmen Petroläther  
kann man die beiden Formen ganz gut voneinander  
trennen. Die  $\beta$ -Form bleibt dabei ungelöst zurück. Die  
frisch bereitete alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid  
die gleiche tiefweinrote Farbreaktion wie die  $\alpha$ -Form.

Die  $\beta$ -Form ist bei gewöhnlicher Temperatur be-  
ständig und läßt sich, ohne eine Veränderung zu erleiden,  
jahrelang aufbewahren.

Die Rückumwandlung in  $\alpha$ -Form kann man erreichen durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder noch rascher durch Vakuumdestillation, wonach man für rasche Abkühlung unter  $70^{\circ}$  zu sorgen hat, ferner durch Kochen mit der 10fachen Menge Benzol und Eindampfen oder durch Lösen in alkoholischem Natriumäthylat, Stehenlassen und langsames Füllen der mit Wasser verdünnten Lösung in der Kälte mit verdünnter Essigsäure.

*Genetische Beziehungen der isomeren Formyldeoxybenzoine.*

Es ist schon angeführt worden, daß sich die  $\alpha$ -Form bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in der Nähe ihres Schmelzpunktes zwischen  $70$ — $80^{\circ}$  schnell, oberhalb  $80^{\circ}$  sehr schnell in  $\beta$ -Form umwandelt.

Da diese letztere bei diesen Temperaturen fest ist, so erfolgt bei raschem Ansteigen der Temperatur zuerst Sintern oder unvollkommenes Schmelzen der  $\alpha$ -Form und dann ein Wiedererstarren. Steigert man die Temperatur langsamer, so ist das intermediäre Flüssigwerden unvollkommener, weil dann Zeit zu ausgiebigerer Umlagerung in  $\beta$ -Form da ist. Oberhalb  $110^{\circ}$  schmilzt diese letztere wieder unter Gelbfärbung und sehr rascher Rückumwandlung in  $\alpha$ . Est ist also  $\alpha$ -Form oberhalb  $110^{\circ}$ ,  $\beta$ -Form unterhalb dieser Temperatur stabil. Da die *Umlagerungsgeschwindigkeit* bei gewöhnlicher Temperatur klein ist, so läßt sich die  $\alpha$ -Form auch in diesem Gebiet isolieren und bearbeiten. Mit steigender Temperatur nimmt aber die Umlagerungsgeschwindigkeit  $\alpha \rightarrow \beta$  rasch zu, bis sie bei etwa  $80^{\circ}$  außerordentlich groß geworden ist. Mit dem Schmelzen der  $\beta$ -Form setzt die Gegenreaktion ein.

Die Farbenunterschiede der beiden Formen gestatten bei kleinen Mengen diese Umwandlungen mit dem Auge zu verfolgen.

Eine kleine Probe reiner  $\alpha$ -Form (aus Ligroin krystallisiert) wurde in ein Schmelzröhrchen gefüllt. Sie war deutlich hellgelb und wurde zum Zwecke der

Farbenvergleichung neben einer kleinen Probe eines farblosen anorganischen Salzes (wasserfreies Magnesiumsulfat) in einem Bade farbloser konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Die Temperatur wurde bis  $70^{\circ}$  rasch, von da an sehr langsam gesteigert, so daß das Intervall  $70$  bis  $75^{\circ}$  in etwa 3—4 Minuten durchlaufen wurde. Unter diesen Umständen entsteht so viel  $\beta$ -Form, daß weder ein Schmelzen noch ein Sintern eintritt, auch wenn man nun langsam weiter erhitzt. Zwischen  $80^{\circ}$  und  $82^{\circ}$  verschwindet die gelbe Farbe völlig, so daß die Substanz ebenso weiß wie das Magnesiumsulfat aussieht. Jetzt ist also alles in  $\beta$ -Form umgewandelt. Steigert man die Temperatur weiter, so färbt sich die Probe bei  $108^{\circ}$  bis  $109^{\circ}$  plötzlich wieder gelb und schmilzt bald darauf bei  $112$ — $113^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit, die bei raschem Abkühlen und Reiben mit einem Glasfaden zu Krystallen der gelben  $\alpha$ -Form erstarrt.

Noch direkter kann man die geschilderten thermischen Umwandlungen auf folgendem Wege nachweisen:

1.  $\alpha$ -Form wurde 20 Minuten lang auf  $80^{\circ}$  erwärmt, rasch abgekühlt, mit Benzol verrieben, filtriert und mit Petroläther gewaschen. Es hinterblieben etwa 25 Proz. der angewendeten Menge von einer farblosen Substanz, die durch ihren Schmelzpunkt ( $112$ — $113^{\circ}$ ) sich als reine  $\beta$ -Form erwies.

2.  $\beta$ -Form wurde etwa 3 Minuten lang auf  $115^{\circ}$  erhitzt und die Schmelze durch rasches Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die vollkommene Löslichkeit in Benzol, das Sintern und teilweise Schmelzen einer Probe oberhalb  $70^{\circ}$  und die gelbe Farbe zeigen  $\alpha$ -Form an.

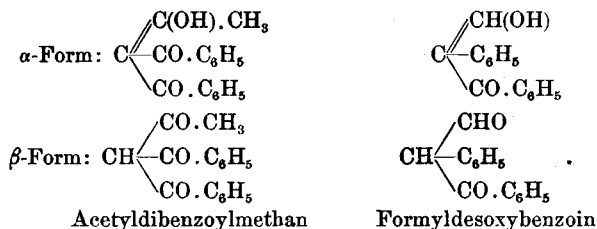
3. Eine Probe der  $\alpha$ -Form im Schmelzröhrchen, die bei  $75^{\circ}$  teilweise geschmolzen, oberhalb  $80^{\circ}$  wieder erstarrt war und sich dann bei  $112$ — $113^{\circ}$  vollständig verflüssigt hatte, zeigte nach dem Abkühlen und Wiedererwärmen die gleiche Reihenfolge der Erscheinungen, war also wieder  $\alpha$ -Form.

Das Sintern und teilweise Schmelzen zwischen  $70^{\circ}$

und 80° ist ein gutes Merkmal für reine  $\alpha$ -Form. Als eine Probe derselben mit etwas  $\beta$ -Form verrieben worden war, trat diese Erscheinung nicht mehr ein, vielmehr entfärbte sich die Substanz schon oberhalb 70° rasch, was auf die schnellere bzw. vollkommeneren Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  um 80° herum bei Anwesenheit der letzteren Form hindeutet.

### Die Konstitution der beiden Formyldeoxybenzoin.

In den geschilderten genetischen Beziehungen ähneln die beiden Formyldeoxybenzoin auffallend den desmotropen Acetyldibenzoylmethanen von Claisen.<sup>1)</sup> Man könnte deshalb versucht sein, die Isomerie in derselben Weise zu formulieren, wie dies Claisen bei seinen Substanzen getan hat:



Dieser Schluß wäre aber unrichtig. Die Beständigkeitsverhältnisse von isomeren Formen bei verschiedenen Temperaturen bieten uns keine Anhaltspunkte für die Konstitutionsbestimmung, und wenn in Claisens und unserem Falle ähnliche Beziehungen beobachtet werden, so ist dies noch kein Beweis für die gleiche Art von Isomerie. In der Tat bestehen denn auch wesentliche Unterschiede, die uns für die Formulierung ausschlaggebender zu sein scheinen. Der Hauptunterschied zeigt sich, wenn man die beiden  $\beta$ -Formen miteinander vergleicht. Das  $\beta$ -Acetyldibenzoylmethan Claisens gibt keine Eisenchloridreaktion und löst sich nicht in Sodalösung.<sup>2)</sup> Es ist neutral und wird deshalb als echtes

<sup>1)</sup> Diese Annalen 291, 26 (1896).

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 82-

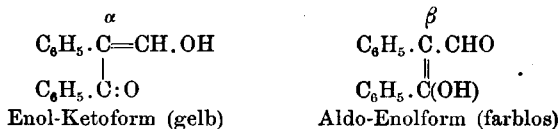
Triketon betrachtet.  $\beta$ -Formyldeoxybenzoin gibt dagegen eine ebenso intensive Eisenchloridreaktion, wie die  $\alpha$ -Form und löst sich beim Schütteln mit 1prozentiger Sodalösung vielleicht nicht ganz, aber fast ebenso schnell wie die  $\alpha$ -Form. Da die Lösung sehr rasch gelblich wird, so muß in ihr, wie unten ausgeführt wird, das Salz der  $\alpha$ -Form angenommen werden. Danach ist die unter Umlagerung erfolgende Löslichkeit in Alkali für die saure Natur der  $\beta$ -Form nicht so beweiskräftig, wie die Eisenchloridreaktion. Aber die Unterschiede in der *Schnelligkeit* des Lösungsvorganges sind viel geringer, wie dies sonst bei reinen Enol- und Ketoformen zu sein pflegt. Wenn überhaupt ein Unterschied in dieser Richtung gemacht werden kann, so läßt sich höchstens sagen, daß die  $\alpha$ -Form die stärkere Säure ist. Aber auch die  $\beta$ -Form macht ganz den Eindruck einer echten Säure, und dies zusammengehalten mit der gleichen Eisenchloridreaktion ergibt für beide Formen die Enolstruktur.

Hier bestehen nun zwei Möglichkeiten der Formulierung:

1. Die der geometrischen Isomerie von Oxymethylen-deoxybenzoin, wie folgt:

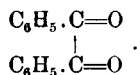


oder 2. die der Strukturisomerie im Sinne desmotroper Enolformen, über deren geometrische Konfiguration im einzelnen nichts bekannt ist:



Wir haben diese letzte Formulierung vorgezogen, weil für sie allein Anhaltspunkte tatsächlicher Natur gewonnen werden konnten. Zunächst spricht der *Farbenunterschied* für diese Auffassung. Die Formel, die wir

der  $\alpha$ -Form zuerteilt haben, entspricht in Hinsicht auf die Anordnung der Doppelbindungen der des Benzils:



Die gelbe Farbe beider Substanzen ist damit auf die gleiche farbgebende Gruppierung zurückgeführt.

Es ist zum mindesten wahrscheinlich, daß in der farblosen  $\beta$ -Form eine andere Verteilung der Doppelbindungen angenommen werden muß, und hierfür bleibt dann nur noch die Struktur der „Aldo-Enolform“ übrig.

Eine weitere Stütze für diese Annahme fanden wir in dem

#### *Verhalten zu fuchsin-schwefliger Säure.*

Eine bestimmte Menge  $\alpha$ -Form wurde in einem bestimmten Volumen Benzol, welches die  $\alpha$ -Form unverändert bestehen läßt, gelöst (Lösung I). Eine gleiche Menge der  $\beta$ -Form wurde zur selben Zeit in dem entsprechenden Volumen Alkohol<sup>1)</sup>, der die  $\beta$ -Form einige Zeit konserviert, gelöst, so daß diese Lösung II dieselbe Konzentration hatte, wie I. *Unmittelbar darauf* wurden beide Lösungen sozusagen „übers Kreuz“ mit dem entgegengesetzten Lösungsmittel verdünnt, d. h. Lösung I mit ebensoviel Alkohol (dem Volum nach) versetzt, als sie Benzol enthielt (I A); Lösung II mit ebensoviel Benzol, als sie Alkohol enthielt (II A). Dadurch waren die Lösungen I A und II A in bezug auf das Medium und in bezug auf die Konzentration identisch und unterschieden sich nur dadurch, daß I A von Anfang an  $\alpha$ -Form<sup>2)</sup>, II A  $\beta$ -Form enthielt. Zwar beginnt nun in beiden Lösungen eine Umlagerung, die durch die zweiten Lösungsmittel verursacht ist und die demselben Gleichgewichtszustand zu-

<sup>1)</sup> Der Alkohol war nach Tolmann (Chem. Zentralbl. 1906, I, 193) mit Phenylendiaminchlorhydrat von Aldehyd befreit worden.

<sup>2)</sup> In einem Gemisch von Benzol und Alkohol verschwindet die gelbe Farbe nicht, wie dies in reinem Alkohol geschieht, es bleibt also  $\alpha$ -Form erhalten.

strebt, doch verläuft diese so langsam, daß man die chemische Verschiedenheit der Lösungen noch eine Zeitlang durch Reaktionen feststellen kann. Es wurde nun *sofort nach der geschehenen Verdünnung* zu beiden Lösungen gleichzeitig dieselbe Menge einer Lösung von *fuchsin-schwefliger Säure* hinzugegeben und die Proben anhaltend und im gleichen Tempo durchgeschüttelt. Während II A ( $\beta$ -Form) sehr rasch eine intensive Blauviolettfrärbung annahm, blieb I A ( $\alpha$ -Form) zunächst fast farblos. Erst nach längerer Zeit holte I A den Vorsprung von II A allmählich ein, es vergingen aber Stunden, bis beide Intensitäten gleich waren. Aus diesem Versuch geht also hervor, daß die  *$\beta$ -Form mit einem typischen Aldehydreagens unmittelbar reagiert*, während die  $\alpha$ -Form dies offenbar erst nach einer (durch den Alkoholzusatz bewirkten langsam verlaufenden) Umlagerung tut. Dies steht in bester Übereinstimmung mit der von uns gewählten Formulierung, nach welcher die  $\beta$ -Form eine echte Aldehydgruppe enthält.

#### *Die Salze des Formyldeoxybenzoins.*

Da beide Formen des Formyldeoxybenzoins als saure Enolformen aufzufassen sind, so sollten zwei Reihen von Salzen existieren. Da dies aber festzustellen nicht gelungen ist, so muß man die eine der beiden Reihen als so labil ansehen, daß sie nicht isolierbar ist. Die *beständigen* Salze gehören offenbar der gelben Reihe, also der  $\alpha$ -Form an. In  $\frac{1}{5}$  normaler Natronlauge lösen sich beide Formen mit hellgelber Farbe. Das Natriumsalz kann man darstellen, wenn man Formyldeoxybenzoin mit etwa 12prozentiger Natronlauge in kleinem Überschuß übergießt. Es tritt Lösung, bei Anwendung von  $\beta$  unter Farbumschlag in gelb, und kurz darauf das Erstarren der Flüssigkeit zu einem Brei gelblicher undeutlich krystallinischer Massen ein. Die auf porösem Ton von Mutterlauge befreite Natriumverbindung ist gelblich und gibt beim Verreiben mit verdünnter Schwefel-



säure hauptsächlich  $\alpha$ -Form. Daraus folgt, daß die beständigen Salze sich von dieser Form ableiten, also Salze des Oxymethylendesoxybenzoin sind. Es ist schon erwähnt worden, daß (wegen der etwas schnelleren Auflösung in einprozentiger Sodalösung) die  $\alpha$ -Form als die stärkere Säure angesehen werden kann. Zu dieser gehören denn auch die stabilen Salze.

Beim *Ansäuern* der wäßrigalkalischen Lösungen ist die Art des Säurezusatzes von entscheidendem Einfluß auf die Form, in welcher sich das Formyl-desoxybenzoin ausscheidet.

Kohlensäure fällt nichts aus, wenn man aber in die kalte alkalische Lösung verdünnte Essigsäure oder Schwefelsäure unter starker Bewegung der Flüssigkeit langsam einträufelt, so besteht der Niederschlag fast nur aus der hellgelben  $\alpha$ -Form. Nach dem Trocknen löst er sich fast völlig in Benzol unter Hinterlassung eines nur geringen Restes von  $\beta$ -Form. Diese Art des Ansäuerns entspricht einer Salzzersetzung durch fortschreitende Hydrolyse, da während der Fällung keine freie Säure vorhanden ist, oder momentan nach dem Zusatz verschwindet.

Das Ergebnis ist aber ein anderes, wenn man die alkalische Lösung von Natriumoxymethylendesoxybenzoin in überschüssige kalte verdünnte Schwefelsäure einturbiniert, also für einen ständigen Säureüberschuß sorgt. Dann fällt die  $\beta$ -Form fast rein heraus. Dies scheint auf einem umlagernden Einfluß zu beruhen, welchen die freie Säure auf das im „nascierenden Zustande“ befindliche Formyl-desoxybenzoin hat. Dieser Einfluß konnte auch noch, wenn auch in abgeschwächtem Maße, an der fertigen reinen  $\alpha$ -Form beobachtet werden. Wird diese 10 Minuten lang mit überschüssiger Schwefelsäure heftig geschüttelt, so wird sie teilweise in  $\beta$ -Form übergeführt. Daß bei verschiedenartigem Ansäuern verschiedene Formen desmotroper Substanzen ausfallen, ist früher

schon beim Formylphenylessigester<sup>1)</sup> und beim Phenylnitromethan<sup>2)</sup> beobachtet worden.

Durch Alkali kann man die Umwandlung  $\beta \rightarrow \alpha$  bewirken, jedoch nicht so, daß man  $\beta$ -Form in wäßrigem Alkali löst und dann gleich mit Säure fällt. In diesem Falle bekommt man häufig Gemische der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form. Es scheint sogar, als ob die  $\beta$ -Form anfänglich ein eigenes Salz bildete, das sich allerdings rasch in die  $\alpha$ -Form umlagert. Lange stehen lassen darf man die wäßrig-alkalische Lösung nicht, da sich sonst Desoxybenzoin abgespalten. Die Umwandlung gelingt besser, wenn man  $\beta$ -Form mit der berechneten Menge Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung kalt etwa 12 Stunden stehen läßt und dann nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Schwefelsäure fällt. Dann besteht der Niederschlag aus  $\alpha$ -Form.

Die *Kupferverbindung* des Formyl-desoxybenzoin erhält man beim Zufügen von Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung. Ob man von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form ausgeht, ist gleichgültig; es entsteht immer und gleich schnell derselbe Niederschlag, der aus Benzol in grünen Blättchen vom Schmelzp. 220—221° krystallisiert. In heißem Alkohol ist das Salz leicht löslich, die alkoholische Lösung gibt eine weinrote Eisenchloridreaktion.

0,1100 g gaben 0,0169 CuO.

	Ber. für $(C_{15}H_{11}O_2)_2Cu$	Gef.
Cu	12,5	12,3

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 742 (1896); diese Annalen **291**, 168f. (1896); **312**, 37, 64 (1900). Dieses Verhalten ist früher beim Formylphenylessigester auf verschiedene Konstitution bzw. Konfiguration der Salze in konzentrierter und verdünnter wäßriger Lösung zurückgeführt worden. Nachdem sich aber bei neueren Untersuchungen, die ich ausgeführt habe, ergeben hat, daß zwei Reihen von Formylphenylessigester-Salzen nicht existieren, muß ich diese Erklärung fallen lassen. W. Wislicenus.

<sup>2)</sup> Hantzsch und Schultze, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 700, 2258 (1896).

## Umlagerungen der Formyldesoxybenzoine in Lösungsmitteln.

### A. Einwirkung von Benzol.

Der große Löslichkeitsunterschied der beiden Formen des Formyldesoxybenzoin ist bereits erwähnt worden. Die  $\alpha$ -Form ist sehr leicht und mit deutlich gelber Farbe, die  $\beta$ -Form äußerst schwer löslich. Wenn man aber die letztere längere Zeit mit Benzol in Berührung läßt, so löst sich langsam etwas auf. Die gelbe Farbe der Lösung und die Tatsache, daß beim raschen Abdunsten des Benzols im Luftstrom  $\alpha$ -Form zurückbleibt, zeigen, daß in der Lösung  $\beta$  in  $\alpha$  übergeht.

1. *Versuch.* 3,3 g reine  $\beta$ -Form wurden 2 Tage mit 20 ccm Benzol digeriert. Danach waren 2,3 g unverändert farblos und ungelöst geblieben. Die gelb gefärbte Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten 1 g der hellgelben  $\alpha$ -Form. Bei noch längerem Digerieren wird nur noch wenig mehr aufgelöst.

2. *Versuch.* 2 g reine  $\alpha$ -Form wurden in 20 ccm Benzol gelöst. Die Lösung blieb 2 Tage stehen und hinterließ beim Verdunsten im Luftstrom Krystalle der  $\alpha$ -Form.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß *Benzol die  $\alpha$ -Form begünstigt*. Es könnte sogar scheinen, als ob in der Benzollösung nur  $\alpha$ -Form vorhanden wäre, weil beim raschen Abdunsten anscheinend reine  $\alpha$ -Form zurückbleibt. Allerdings würden sehr kleine Mengen der  $\beta$ -Form in den Verdunstungsrückständen sich dem Nachweise entziehen. Dies ist nun in der Tat der Fall. Es entsteht in Benzollösung ein Gleichgewicht durch die umkehrbare Reaktion



worin allerdings die  $\beta$ -Form nur in sehr untergeordnetem Maße bestehen kann. Dies zeigt sich zunächst daran, daß  $\beta$ -Form von Benzol auch bei langem Stehen nicht völlig unter Umlagerung in  $\alpha$  gelöst wird, wenn man nicht eine sehr große Menge Benzol anwendet. Noch

deutlicher kann man dieses Gleichgewicht, bzw. die Reaktion  $\alpha \rightarrow \beta$ , erkennen, wenn man von  $\alpha$ -Form ausgeht und davon so konz. Benzollösungen herstellt, daß die sich bildende  $\beta$ -Form vermöge ihrer Schwerlöslichkeit auskrystallisiert:

3. *Versuch.* 3,9 g  $\alpha$ -Form wurden in 20 ccm Benzol gelöst. Die gelbe filtrierte Lösung blieb beim Stehen zuerst klar. Als aber einige  $\beta$ -Kryställchen eingestreut wurden, begann eine langsame Krystallisation von  $\beta$ -Form, die schließlich ungefähr 0,6 g lieferte.

4. *Versuch.* Als dagegen 5,2 g  $\alpha$ -Form in 20 ccm Benzol gelöst wurden, fing das Auskrystallisieren von  $\beta$ -Form sehr bald nach dem Filtrieren an und schritt langsam fort.

Ungefähre Bestimmungen, die aber keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können, ergaben, daß  $\beta$ -Form als Bodenkörper mit einer etwa 16 prozentigen Benzollösung von Formyldeoxybenzoin im Gleichgewicht steht. Dieses Formyldeoxybenzoin besteht in Lösung fast ganz aus  $\alpha$ -Form. Leider besitzen wir keine Methode, um entweder das Gleichgewicht selbst oder die Löslichkeit von  $\beta$  in Benzol quantitativ zu bestimmen.

Mit solchen Gleichgewichts- und Löslichkeitsverhältnissen hängt es wohl auch zusammen, daß man zwar  $\alpha$ -Form aus Ligroin umkrystallisieren kann, daß aber die Krystalle der  $\alpha$ -Form bei längerem Stehen unter der Mutterlauge sich allmählich in  $\beta$ -Form umwandeln.

### *B. Einwirkung von Alkohol.*

Das eigentümliche Verhalten der  $\alpha$ -Form beim Befeuchten mit wenig Alkohol ist schon oben geschildert worden. Sie wird dadurch, ohne in Lösung zu gehen, in die farblose  $\beta$ -Form in der auffallend kurzen Zeit von etwa 1 Minute umgelagert. Auch bei jenem Anteil, der gelöst wird, vollzieht sich diese Umwandlung rasch.

1. *Versuch.*  $\alpha$ -Form wird mit wenig Alkohol rasch verrieben und die Lösung sofort filtriert. In dem gelb-

lichen Filtrat beginnt fast sofort die Krystallisation der schwerer löslichen  $\beta$ -Form und die Lösung wird schwächer gelb, fast farblos. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung im Exsiccator hinterbleibt anscheinend reine  $\beta$ -Form. Dampft man jedoch auf dem Wasserbad ein, so tritt gelbliche Färbung auf. (Konzentrierte heiße alkoholische Lösungen scheinen also wieder etwas  $\alpha$ -Form zu enthalten.)

Durch Umkrystallisieren aus heißem verdünnten Alkohol kann man aber  $\alpha$ -Form direkt in das  $\beta$ -Isomere verwandeln. In einer Mischung von Benzol und Alkohol, die gelb bleibt, findet die Umwandlung in  $\beta$  offenbar nicht oder unvollständig statt.

Während durch Alkohol die Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  sehr schnell erfolgt, findet in verdünnten alkoholischen Lösungen von  $\beta$  beim Stehen eine langsam verlaufende *weitere* Veränderung statt. Sie führt wie beim Formylphenyllessigester zu einem Gleichgewicht, welches im allgemeinen abhängig ist von der Natur des Lösungsmittels und von der Konzentration, nicht aber von der Form des Formyldeoxybenzoin, von welcher man ausgegangen ist. Das Gleichgewicht ist bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Tagen erreicht. Wir bezeichnen solche Lösungen im folgenden kurz als „alte“ Lösungen.

Alte alkoholische Lösungen sind im Gegensatz zu Benzollösungen farblos. Die anfangs intensive Eisenchloridreaktion wird beträchtlich schwächer, mit Kupferacetat tritt die Bildung der Kupferverbindung nicht mehr sofort ein. Man muß also annehmen, daß eine *neue, nicht salzbildende Form* entstanden ist, die man als  $\gamma$ -Form bezeichnen könnte, wenn sie in reinem Zustand isolierbar wäre. Dies ist nun aber bisher nicht gelungen.

Man kann die Veränderung, die in alkoholischen Lösungen beim Stehen vor sich geht, am besten durch quantitativ vergleichende Untersuchungen verschiedener Lösungen erkennen. Zu diesem Zwecke wurden  $\frac{1}{15}$  mole-

kulare Lösungen 48 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

2. *Versuch (Einwirkung von Kupferacetat)*. Es wurde eine „alte“ benzolische Lösung, die hauptsächlich oder fast ausschließlich die  $\alpha$ -Form enthält, mit einer „alten“ methylalkoholischen gleicher Konzentration auf folgende Weise verglichen. Zunächst wurde „übers Kreuz“ verdünnt, d. h. zur benzolischen Lösung soviel Methylalkohol, als sie Benzol enthielt, hinzugegeben und umgekehrt. Die beiden Lösungen waren nun in bezug auf Medium und Konzentration identisch, die erste enthielt aber die  $\alpha$ -Form, die zweite diejenige Form, in welche Formyl-desoxybenzoin bei längerem Stehen in Alkohol übergeht ( $\gamma$ -Form). Natürlich setzte im Moment der Verdünnung wieder eine Umwandlung ein, die für beide Lösungen auf denselben Gleichgewichtszustand abzielte. Diese Umwandlung geht aber langsam vor sich und man konnte daher eine Verschiedenheit bei geeigneten Reaktionen erwarten. Setzte man solchen Lösungen sofort nach der Verdünnung je 1 ccm Kupferacetatlösung unter Umschütteln zu, so gab die erste Lösung, welche  $\alpha$ -Form enthielt, sofort die Kupferverbindung, die in die Benzolschicht überging und diese tiefgrün färbte.

Bei der anderen Lösung blieb die Benzolschicht anfangs farblos und wurde erst nach längerem Schütteln allmählich hell- und schließlich dunkler grün, in dem Maße als die Umwandlung fortschritt. Es ist also in der 48 Stunden alten methylalkoholischen Lösung eine Substanz vorhanden, die *kein Kupfersalz* liefert und sich hierdurch wesentlich von der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Form unterscheidet.

3. *Versuch (Verhalten gegen Eisenchlorid)*. Wenn man in ähnlicher Weise verfährt und anstatt mit Kupferacetat mit einigen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, nachdem man noch zu beiden Proben das mehrfache Volumen Alkohol hinzugefügt hat, so tritt in der ursprünglich benzolischen Lösung die Eisenchloridreaktion

sofort intensiv auf, in der ursprünglich methylalkoholischen zunächst schwach. Sie wird aber von Minute zu Minute stärker und schließlich gleich intensiv. Es scheint, als ob Eisenchlorid das Erreichen des Gleichgewichtszustandes beschleunige. Jedenfalls ist aber auch hier in der methylalkoholischen Lösung eine Form, die an sich keine farbige Eisenverbindung gibt. Es wurden nun ebensolche colorimetrische Messungen ausgeführt, wie früher beim Formylphenylessigester.<sup>1)</sup> Dieselben ergaben die vollkommene Analogie im Verhalten des Formyldeoxybenzoin und des Formylphenylessigesters gegen die Lösungsmittel. Die „alten“ methylalkoholischen Lösungen zeigen eine schwache Eisenchloridreaktion, äthylalkoholische eine beträchtlich stärkere, amylalkoholische sind noch tiefer gefärbt, am intensivsten aber die Benzollösungen. Wenn man die *Schichthöhen*, die im Dubosqschen Colorimeter die gleiche Farbintensität zeigen, in Zahlen angibt und dabei die äthylalkoholische Lösung, mit der die anderen verglichen wurden, als 1 bezeichnet, so ergibt sich eine ganz ähnliche Tabelle, wie beim Formylphenylessigester:<sup>2)</sup>

Gelöste Form in:		$\alpha$	$\beta$
Lösungsmittel	Methylalkohol	4,33	4,40
	Äthylalkohol.	1,00	1,00
	Amylalkohol.	0,93	—
	Benzol . . .	0,40	0,41

Man sieht hieraus: 1. daß es gleich ist, ob man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form zur Herstellung der ursprünglichen Lösungen verwendet, 2. daß die Schichthöhen *gleicher* Farbintensität bei den methylalkoholischen Lösungen am größten, bei den benzolischen am kleinsten sind, d. h. daß die benzolische Lösung am meisten, die methylalkoholische

<sup>1)</sup> Diese Annalen 291, 177 ff. (1896).

<sup>2)</sup> Vgl. die Dissertation von A. Ruthing, Tübingen 1910.

Lösung am wenigsten von der eisenfärbenden Form enthält, 3. daß die angewendeten Lösungsmittel sich in die Reihenfolge einordnen, wie sie in ihrem Dissoziationsvermögen aufeinander folgen — genau wie dies schon beim Formylphenylessigester gefunden worden ist.<sup>1)</sup>

---

<sup>1)</sup> Ich sehe mich hier genötigt, auf eine Bemerkung von J. W. Brühl (Zeitschr. physik. Chem. 51, 537, Anm. [1905]) einzugehen. Hr. Brühl behauptet dort folgendes: „Der Zusammenhang der tautomerisierenden Kraft der Lösungsmittel mit der dissoziierenden und dielektrischen ist von mir entdeckt und zuerst Hrn. Wislicenus brieflich mitgeteilt worden.“ Er nimmt also die ganze Entdeckung für sich in Anspruch und macht mir damit implicite den Vorwurf, daß ich mir seinen Fund angeeignet habe, als ich die Resultate meiner Arbeiten mitteilte. Diese Darstellung des Hrn. Brühl ist irrig, wie ich an der Hand seiner noch in meinem Besitz befindlichen Briefe nachweisen kann. J. W. Brühl hat im Jahre 1895—1896 die desmotropen Substanzen, welche Claisen und ich unabhängig voneinander entdeckt haben, *auf unsere Bitte und an dem von uns gelieferten Material* refraktometrisch untersucht (diese Annalen 291, 217 [1896]). Dabei hat er ganz selbständig — wie ich gerne zugestehende und immer zugestanden habe (diese Annalen 291, 178 [1896]) — „die verschiedene Wirkung verschiedener Lösungsmittel“ (so drückt er sich in seinen Briefen aus) auf tautomere Substanzen gefunden; es wäre sogar merkwürdig gewesen, wenn er sie unter diesen Umständen nicht gefunden hätte. Daraus folgt aber nicht, daß ich, der ich doch eine wesentlich längere und umfangreichere Kenntnis von dem Formylphenylessigester hatte, nicht auch diese Tatsachen unabhängig von Brühl gefunden hätte. Ich hatte damals — von der zufälligen Beobachtung ausgehend, daß alkoholische Lösungen nach einigem Stehen eine schwächere Eisenchloridreaktion zeigten — eine colorimetrische Methode ausgearbeitet, die mir den Einfluß der Lösungsmittel in vollkommener Weise zu studieren erlaubte. Daß ich mit solchen Versuchen beschäftigt war, konnte Brühl aus meinen Mitteilungen entnehmen, soweit ich es heute noch aus den Konzepten meiner damaligen Briefe ersehe. Wir haben also beide den Einfluß der Lösungsmittel auf ganz verschiedene Weise aufgefunden, wobei immer noch zu berücksichtigen ist, daß Brühl durch meine Anregung und durch meine Materiallieferung zu dieser Untersuchung in den Stand gesetzt war. Die früheren Claisenschen Bemerkungen, welche Brühl als die ersten Mitteilungen zu dieser Sache zitiert, beziehen sich nicht auf den Zustand tautomerer Substanzen in



Der Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtszustand desmotropèr Formen in Lösungen und dem Dissoziationsvermögen bzw. der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels ist neuerdings in Abrede gestellt worden, und zwar auf Grund von Untersuchungen an Lösungsmitteln, die sonst seltener gebraucht werden und ihrer chemischen Natur nach entschieden weniger einfach sind, als die gewöhnlich verwendeten Flüssigkeiten. Für Medien, wie Nitromethan, Methylcyanid, Äthylnitrat, Nitrobenzol usw. gilt diese Regelmäßigkeit in der Tat nicht.<sup>1)</sup> Damit wird aber die interessante Tatsache nicht aus der Welt geschafft, daß sie zweifellos bei den indifferenten Kohlenwasserstoffen, denen sich noch das

---

Lösung, sondern auf die Form, in welcher sie auskrystallisieren. Was nun im besonderen den „Zusammenhang der tautomerisierenden Kraft mit der dissoziierenden und dielektrischen“ anbelangt, so hat mir Hr. Brühl hierüber vor dem Abschluß meiner Untersuchung brieflich überhaupt nichts mitgeteilt. Diese Bemerkung des Hrn. Brühl beruht auf einem Irrtum, wie ich nach dem Durchlesen seiner damaligen Briefe annehmen muß. Ich habe den Zusammenhang, der ja nur ein *annähernder* ist, wie ich seinerzeit ausdrücklich hervorgehoben habe, durchaus unbeeinflusst von Brühl aufgefunden und zahlenmäßig nachgewiesen. Daß meine Arbeiten im Jahre 1896 ganz naturgemäß einen Vorsprung vor den Brühlschen hatten, was die Resultate anbelangt, geht auch aus unseren Publikationen hervor, die verabredetermaßen gleichzeitig erfolgten (vgl. W. Wislicenus, diese Annalen 291, 176—183 [1896] und Brühl, ebenda 291, 225 [1896]). Eine Priorität, wie sie Hr. Brühl a. a. O. mir gegenüber beansprucht, kann ich aus diesen Gründen nicht anerkennen, so gerne ich auch bereit bin, sie wegen der Gleichzeitigkeit unserer Untersuchungen mit ihm zu teilen. Dies habe ich übrigens von jeher getan (diese Annalen 291, 183 [1896]).

Die obigen Ausführungen waren bereits im Druck, als die Nachricht von dem Ableben J. W. Brühls bekannt wurde. Die großen Verdienste, die sich der Verstorbene gerade auch um die Aufklärung der Desmotropie-Erscheinungen erworben hat, sollen hierdurch nicht geschmälert, sondern bei dieser Gelegenheit besonders anerkannt werden.

W. Wislicenus.

<sup>1)</sup> Michael, Hibbert, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1080 (1908).

Chloroform anreicht, und auch für die Reihe der homologen niederen Alkohole vorhanden ist.

Die Angelegenheit ist übrigens durch die letzte interessante Arbeit von O. Dimroth<sup>1)</sup> in ein neues Stadium getreten. Möglicherweise wird aber auch *bei der oben empfohlenen Beschränkung auf chemisch ähnliche oder indifferente Medien* die Löslichkeit im Sinne Dimroths den gleichen Zusammenhang aufweisen.

Daß die Unterschiede in der Intensität der Eisenchloridreaktion nicht darauf beruhen, daß ein Gleichgewichtszustand zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  besteht, in welchem daß eine Mal  $\alpha$ -Form, das andere Mal  $\beta$ -Form überwiegt, erhellt schon daraus, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form auch quantitativ ganz die gleiche Färbung geben. Es wurden zu diesem Zwecke frisch dargestellte Lösungen miteinander verglichen.

4. *Versuch.* Es wurden 0,0299 g  $\alpha$ -Form in 5 ccm Benzol, ebensoviel  $\beta$ -Form in 5 ccm Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur rasch gelöst, die Lösungen sofort „übers Kreuz“ verdünnt, wobei die erste Lösung gelb und die zweite farblos blieb, also  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Form enthielten, und mit 3 Tropfen einer sehr verdünnten, nur noch hellgelben Eisenchloridlösung vermischt. Innerhalb zweier Minuten nach der Verdünnung, also jedenfalls ehe wesentliche Umlagerungen vor sich gegangen sein konnten, wurden die Lösungen im Dubosqschen Colorimeter verglichen. Sie zeigten *gleiche Intensität* und behielten sie auch bei längerem Stehen bei.

Einen weiteren Anhaltspunkt über den Zustand des Formyldeoxybenzoin in alkoholischer Lösung gibt eine Wiederholung des oben beschriebenen Versuches (s. S. 239) mit fuchsinschwefliger Säure mit *alten* Lösungen.

5. *Versuch.* Es wurden gleichkonzentrierte  $\frac{1}{15}$  molekulare Lösungen von  $\alpha$ - und von  $\beta$ -Formyldeoxybenzoin je in Benzol und in aldehydfreiem Methyalkohol

---

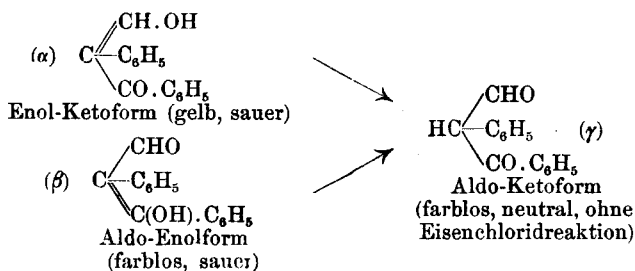
<sup>1)</sup> Diese Annalen 377, 127 (1910).

48 Stunden stehen gelassen<sup>1)</sup>, wobei schließlich die Benzollösung hellgelb, die Alkohollösung farblos ist. Dann erst wurden sie „übers Kreuz“ wie bei dem früheren Versuche verdünnt. Sie unterschieden sich jetzt nur durch den Zustand, in welchen sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Formyl-desoxybenzoin durch *längeres* Verweilen in benzolischer bzw. in methylalkoholischer Lösung versetzt werden, d. h. die erste Lösung enthielt  $\alpha$ -, die zweite die neue ( $\gamma$ -)Form. Nach Konzentration und Natur des Lösungsmittelgemisches sind sie identisch. Vom Momente des Verdünnens an beginnt wieder eine langsame Umlagerung, die einem Gleichgewicht zustrebt. Aber anfangs sind die Formen, in welchen das Formyl-desoxybenzoin vorliegt, in der *ursprünglich* benzolischen ( $\alpha$ -Form) und der ursprünglich methylalkoholischen Lösung ( $\gamma$ -Form) *chemisch* verschieden. Dagegen ist es gleich, ob man von  $\alpha$ - oder von  $\beta$ -Formyl-desoxybenzoin ausgegangen ist. Die chemische Verschiedenheit tritt nun deutlich hervor, wenn man die Proben *sofort* nach der Verdünnung mit gleichen Mengen fuchsinschwefliger Säure durchschüttelt. Die ursprünglich methylalkoholische Lösung, also jene, die kaum mehr eine Eisenchloridreaktion gibt und mit Kupferacetat nicht reagiert, färbt sich mit fuchsinschwefliger Säure rasch tiefblauviolett, während die ursprünglich benzolische Lösung, welche die gelbe  $\alpha$ -Form enthält, zunächst nur schwach rötlich wird und erst nach viel längerem Schütteln sehr langsam die gleiche Farbe annimmt, offenbar weil sich durch den bei der Verdünnung erhaltenen Methylalkoholzusatz langsam etwas  $\gamma$ -Form bildet.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Der Methylalkohol war wie der Äthylalkohol nach Tolman (a. a. O.) von Aldehyd und von Wasser befreit.

<sup>2)</sup> Ganz dasselbe Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure zeigt der Formylphenylessigester, wie schon früher gefunden worden ist. Vgl. W. Wislicenus, Verhandl. d. Gesellsch. deutscher Naturforscher und Ärzte. 78. Versamml. Stuttgart. II. Teil, 1. Hälfte, S. 141 (1906).

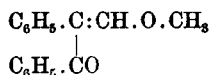
Das Ergebnis dieser Versuche ist also folgendes:  $\alpha$ -Form bleibt in Benzollösung mit allen ihren Reaktionen unverändert erhalten. In Alkohol wird sie rasch in  $\beta$ -Form umgelagert. Dieses  $\beta$ -Formyl-desoxybenzoin wird in verdünnter alkoholischer — in methylalkoholischer vollständig, als in äthylalkoholischer — Lösung langsam in eine neue Form verwandelt, welche keine Eisen- und keine Kupfersalze zu bilden vermag, aber mit einem typischen Aldehydreagens, der fuchsin-schweifigen Säure, noch wie  $\beta$ -Form reagiert. Dafür gibt es eine naheliegende Erklärung, indem man annimmt, daß die neue Form die „Alao-Ketoform“ ist:



Wir haben nun versucht, aus den alkoholischen Lösungen diese Form zu isolieren. Aber das scheint nicht möglich zu sein, weil sich beim Eindunsten in der Kälte oder Wärme mit zunehmender Konzentration die Eisenchloridreaktion wieder einstellt, also wieder  $\beta$ - und (da die Lösungen gelblich werden) wohl auch etwas  $\alpha$ -Form zurückbilden. Wenn man „alte“ methylalkoholische Lösungen in kleinen Mengen recht schnell im trocknen Luftstrome abdunstet, so bleibt ein gelbliches Öl von honigartiger Konsistenz zurück, das nach Gewichtsbestimmungen etwas Methylalkohol hartnäckig zurückhält. Es gibt starke Eisenchloridreaktion und krystallisiert nach der Vakuumdestillation wieder vollständig in den Krystallen der  $\alpha$ -Form. Das Molekulargewicht des im Exsiccator eingedampften Produktes fanden wir zu 241 (ber. 224).

Auch beim Verdünnen kalter methylalkoholischer Lösungen scheiden sich ölige Massen — anfangs als milchige Trübung — ab. Ob in diesen Rückständen etwa noch Produkte vorübergehender Polymerisation<sup>1)</sup> oder lockerer, leicht wieder zerfallender Verbindungen mit dem Lösungsmittel vorliegen und die Krystallisation verhindern oder verzögern, und ob solche Veränderungen die Erscheinungen in den alkoholischen Lösungen zu erklären imstande sind, ist zurzeit wegen des Mangels tatsächlicher Anhaltspunkte kaum diskutierbar. Wir halten es für die einfachste Erklärung, eine Umlagerung der Aldo-Enol- in die Aldo-Ketoform als Ursache jenes Verhaltens anzunehmen. Die chemischen Reaktionen stehen damit in bestem Einklang.

Jörissen<sup>2)</sup> beschreibt einen Methyläther des Oxy-methylendeseoxybenzoins — also unserer „ $\alpha$ -Form“ —:



(glänzende Blättchen, Schmelzp. 56°), den er u. a. durch direkte Ätherifizierung des Formyldeoxybenzoins mit Chlorwasserstoffgas und Methylalkohol erhalten hat. Man könnte an die Anwesenheit dieser Verbindung in den Gleichgewichtslösungen als Ursache des Fehlens der Eisenchloridreaktion denken. Daß dies aber nicht der Fall ist, geht daraus hervor, daß die methylalkoholische Lösung nach dem Zusatz von Eisenchlorid die intensive weinrote Färbung allmählich (durch Umlagerung der Aldo-Ketoform) wieder annimmt, während der Jörissensche Methyläther, wovon wir uns besonders überzeugt haben, mit Eisenchlorid auch bei längerem Stehen nicht reagiert. Ebenso gibt er keine Farbenreaktion mit fuchsin-schwefliger Säure.

<sup>1)</sup> Vergl. W. Wislicenus, diese Annalen 291, 189 (1896); O. Dimroth, diese Annalen 377, 137 (1910).

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 8—9, 21 ff.

### Abkömmlinge des Formyldesoxybenzoins.

Bei *chemischen Reaktionen* unterscheiden sich die isomeren Formen des Formyldesoxybenzoins voneinander, soweit unsere Beobachtungen reichen, nur ausnahmsweise und dann nur in der Schnelligkeit, mit der sie reagieren. Abgesehen von den bereits angeführten Fällen kann man das z. B. bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf festes  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formyldesoxybenzoin konstatieren. Die Derivate aber, die entstehen, sind bisher immer identisch gewesen.

### Addition von Ammoniak.

Wenn man in die frische Benzollösung der  $\alpha$ -Form in der Kälte Ammoniakgas einleitet, so scheidet sich sofort ein farbloses *Additionsprodukt* in quantitativer Ausbeute ab. Es ist in Benzol und Äther unlöslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich. In der wäßrigen Lösung tritt nach einiger Zeit eine Zersetzung ein. Beim Erhitzen sintert die Substanz oberhalb  $154^\circ$ , färbt sich gelb und schmilzt bei ungefähr  $161^\circ$ . Sie wurde ohne weitere Reinigung gleich nach der Darstellung analysiert.

0,1955 g gaben 0,5346  $\text{CO}_2$  und 0,1177  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2530 g „ 13,7 cem Stickgas bei  $16^\circ$  und 732 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_2$	Gef.
C	74,7	74,6
H	6,3	6,7
N	5,8	6,1

Augenscheinlich das gleiche Produkt erhält man, wenn man in die ätherische Lösung der  $\beta$ -Form Ammoniak einleitet, nur dauert es einige Minuten, ehe die Abscheidung beginnt.

Jörissen (Diss. Basel 1893, S. 23) hat bei *längerem* Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung ein gelbes „Amid“  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$  (Schmelzp.  $178^\circ$ ) erhalten. In dieses geht wahrscheinlich das oben beschriebene Additionsprodukt beim Schmelzen über.

*Einwirkung von Anilin.*

Mischt man molekulare Mengen von Formyldeoxybenzoin (gleichviel welcher Form) und Anilin, so verrät sich die Einwirkung durch Erwärmung und Gelbfärbung der Masse. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis ein klares, gelbes Öl entstanden ist. Löst man in wenig heißem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen halbkugelige Krystallaggregate, die beim Zerreiben ein citronengelbes Pulver geben. Schmelzp. 92—93°. Die alkoholische Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion.

0,2176 g gaben 0,6690 CO<sub>2</sub> und 0,1139 H<sub>2</sub>O.

0,1589 g „ 6,9 ccm Stickgas bei 16° und 736 mm Druck.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> ON	Gef.
C	84,2	83,8
H	5,7	5,9
N	4,7	5,0

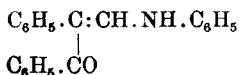
Dieses *Anilid* liefert beim vorsichtigen Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Lösung einen braunen Niederschlag, der sich, in sehr wenig Benzol gelöst, auf Alkoholzusatz in Form hellbrauner, mikroskopisch feiner büschelig angeordneter Nadeln vom Schmelzp. 213—214° erhalten läßt. Es ist die normale Kupferverbindung des Anilids.

0,0829 g gaben 0,2307 CO<sub>2</sub>, 0,0414 H<sub>2</sub>O und 0,0092 CuO.

0,2148 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für (C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> ON) <sub>2</sub> Cu	Gef.
C	76,4	75,9
H	4,9	5,6
N	4,2	4,5
Cu	9,8	10,1

Dem *Anilid* wird man wegen seiner gelben Farbe und wegen der größeren Reaktionsfähigkeit der Formyl- bzw. Oxymethylengruppe die Formel



zuerteilen. Eine Kupferverbindung kann sich von dieser oder einer tautomeren Form ableiten. Es sei bemerkt,

daß aus dem Kupfersalz des Formyl-desoxybenzoin und Anilin diese Verbindung nicht erhalten werden konnte.

Auch Jörissen hat (a. a. O. S. 24) dieses Anilid beschrieben. Es hat nach ihm den Schmelzp.  $95^{\circ}$ .

#### *Einwirkung von Hydrazinhydrat.*

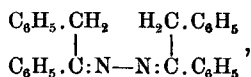
Läßt man auf gepulvertes  $\alpha$ -Formyl-desoxybenzoin Hydrazinhydrat ohne Lösungsmittel einwirken, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung eine gelbe ölige Masse, die beim Erkalten erstarrt und aus Eisessig in schönen gelben Nadeln vom Schmelzp.  $162\text{--}163^{\circ}$  krystallisiert.

0,1674 g gaben 0,5321  $\text{CO}_2$  und 0,0911  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1148 g „ 7,3 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 736 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$	Gef.
C	86,6	86,6
H	6,2	6,1
N	7,2	7,2

Sie ist augenscheinlich identisch mit dem „Benzylphenylketazin“



welches Curtius und Blumer<sup>1)</sup> aus dem Desoxybenzoin erhalten haben.

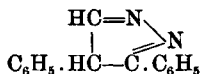
Bei der Reaktion ist mithin die Formylgruppe abgespalten worden.

Auf gepulvertes  $\beta$ -Formyl-desoxybenzoin wirkt Hydrazin viel träger ein. Es bildet sich zuerst ein farbloses Produkt (wohl deshalb, weil die Erwärmung ausbleibt), das dann aber beim Umkrystallisieren aus Eisessig dieselben gelben Nadeln liefert, wie die  $\alpha$ -Form.

Anders reagiert Hydrazinhydrat in Lösung. Formyl-desoxybenzoin in wenig Alkohol oder Eisessig gelöst und kurze Zeit mit 1 Mol. Hydrazinhydrat erwärmt, gibt beim Erkalten gelblichweiße Krystalle. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man schwach gelbliche Nadelchen vom Schmelzp.  $154\text{--}155^{\circ}$ , die sich als 3,4- (gleich 4,5-) *Diphenylpyrazol*

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 52, 123, 137 (1895).





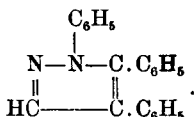
erwiesen.

0,1285 g gaben 0,3836 CO<sub>2</sub> und 0,0626 H<sub>2</sub>O.

0,1487 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	81,8	81,4
H	5,4	5,4
N	12,7	12,8

*1-4-5-Triphenylpyrazol,*



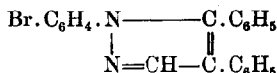
Diese Substanz<sup>1)</sup> entsteht aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Formyldesoxybenzoin und Phenylhydrazin beim Erwärmen mit oder ohne Lösungsmittel. Aus wenig Eisessig krystallisiert sie in feinen seideglänzenden farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 210—211°.

0,1650 g gaben 13,8 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
N	9,5	9,6

Dieselbe Substanz hat Jörissen (Diss. S. 30) auch erhalten. Sie entsteht übrigens auch unter Verdrängung des Anilins, wenn man das oben beschriebene Anilid mit Phenylhydrazin und wenig Alkohol erwärmt.

Das analoge *1-p-Bromphenyl-4-5-triphenylpyrazol*



entsteht, wenn man p-Bromphenylhydrazin mit Formyldesoxybenzoin in wenig Alkohol kurze Zeit kocht. Es krystallisiert beim Erkalten in farblosen feinen verfilzten Kryställchen vom Schmelzpt. 182—183°. Bei höherer Temperatur sublimiert die Substanz unzersetzt.

<sup>1)</sup> Vgl. Biehler, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1889 (1893); Japp, Klingemann, Journ. chem. Soc. 57, 709 (1890).

0,1053 g gaben 0,2596 CO<sub>2</sub>, 0,0422 H<sub>2</sub>O und 0,0220 Br.

0,1338 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 19° und 724 mm Druck.

	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> Br	Gef.
C	67,2	67,2
H	4,0	4,5
N	7,5	8,0
Br	21,3	20,9

### Einwirkung von Diazobenzol.

Formyldeoxybenzoin wurde in wäßrigem Alkohol mit Natriumacetat und einer Lösung von Diazoniumchlorid stehen gelassen und die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Man erhält so ein gelbes Öl, das bald erstarrt und sich als das bekannte *Monophenylhydrazon des Benzils*<sup>1)</sup> erweist.

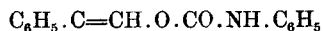
0,2420 g gaben 20,0 ccm Stickgas bei 15° und 732 mm Druck.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
N	9,4	9,4

Die Formylgruppe wird also bei dieser Reaktion abgespalten.

### Einwirkung von Phenylisocyanat.

Phenylisocyanat reagiert mit der  $\alpha$ -Form schneller als mit der  $\beta$ -Form, doch ist die Reaktion auch im ersten Falle bei gewöhnlicher Temperatur langsam und bedarf mehrerer Tage, bis sie zu Ende geht. Das Produkt wird mit sehr wenig Äther gewaschen, in wenig Benzol gelöst, auf Zusatz von Petroläther krystallisieren farblose Blättchen vom Schmelzp. 129—130° aus. Aus beiden Formen des Formyldeoxybenzoinis erhält man dasselbe *Additionsprodukt*:



0,1202 g gaben 0,3385 CO<sub>2</sub> und 0,0528 H<sub>2</sub>O.

0,1758 g „ 6,7 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.

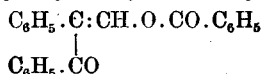
	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	Gef.
C	76,9	76,8
H	5,0	4,9
N	4,1	4,2

<sup>1)</sup> C. Bülow, diese Annalen 236, 197 (1886).

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, die Lösung gibt keine Eisenchloridreaktion. Über dem Schmelzpunkt spaltet sie wieder Phenylisocyanat ab, das sich durch seinen scharfen Geruch verrät. Die Schmelze gibt wieder Eisenchloridreaktion.

*Benzoat des Formyldesoxybenzoin.*

(Benzoyloxymethylendesoxybenzoin),



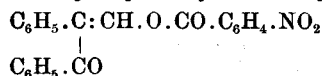
Die Benzoylierung wurde sowohl in alkalisch-wässriger Lösung, wie auch in einer ätherischen Suspension der Natriumverbindung vorgenommen. Da sich beim Formylphenylessigester auf diese Weise zwei verschiedene Benzoate hatten herstellen lassen<sup>1)</sup>, so wurde ein ähnliches Resultat auch hier erwartet. Das ist aber nicht der Fall. Es entsteht in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt, das aus Benzol in farblosen mikroskopisch kleinen Prismen oder Stäbchen krystallisiert und bei 105—106° schmilzt.<sup>2)</sup>

0,2066 g gaben 0,6065 CO<sub>2</sub> und 0,0896 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	80,5	80,1
H	4,9	4,9

*p-Nitrobenzoat des Formyldesoxybenzoin.*

(p-Nitrobenzoyloxymethylendesoxybenzoin),



Auch mit p-Nitrobenzoylchlorid ergab sich trotz der verschiedenen Art der Durchführung der Reaktion nur ein einziges p-Nitrobenzoat. Es krystallisiert aus Alkohol in hellgelben feinen Nadeln vom Schmelzp. 118° bis 119°.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 312, 45 (1900).

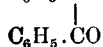
<sup>2)</sup> Jörissen, der dieses Produkt auch erhalten hat, gibt den Schmelzpunkt zu 111° an.

0,1468 g gaben 0,3788 CO<sub>2</sub> und 0,0554 H<sub>2</sub>O.

0,1780 g „ 6,2 ccm Stickgas bei 18° und 735 mm Druck.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> N	Gef.
C	70,8	70,4
H	4,0	4,2
N	3,7	3,9

### Formylbromdesoxybenzoin,



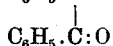
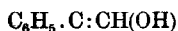
Wenn man die Eisessiglösung des Formyl-desoxybenzoin mit Brom bis zur bleibenden Färbung versetzt, so wird gerade die molekulare Menge Brom verbraucht. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser fällt ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wird und nach dem Verdunsten desselben rasch krystallisiert. Aus siedendem Petroläther krystallisiert das Monobromformyl-desoxybenzoin in glasklaren Krystallen vom Schmelzpunkt 60—61°.

0,2140 g gaben 0,1347 AgBr.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Br	Gef.
Br	26,4	26,8

### Zusammenfassung.

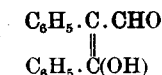
Formyl-desoxybenzoin existiert in zwei isolierbaren desmotropen Formen. Die α-Form ist als Enol-Ketoform oder Oxymethylen-desoxybenzoin



aufzufassen. Schwefelgelbe Prismen, schmelzen teilweise zwischen 75 und 80° unter allmählichem Übergang in die β-Form. Leichter löslich als diese, namentlich in Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur nur einige Tage unverändert haltbar, dagegen beständig oberhalb 110°, bei der Vakuumdestillation und in Benzollösung. Fällt aus wäßrig-alkalischen Lösungen aus, wenn man langsam und tropfenweise Säure zufügt. Gibt eine weinrote Eisenchloridreaktion und ein grünes Kupfersalz, reagiert da-

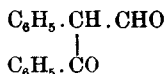
gegen nicht mit fuchsinschweflicher Säure. Durch Alkohol rasch in die  $\beta$ -Form verwandelt.

Die  $\beta$ -Form ist als Aldo-Enolform



aufzufassen. Farblose Blättchen, Schmelzp. 112—113° unter raschem Übergang in die  $\alpha$ -Form. Schwerer löslich als die  $\alpha$ -Form, z. B. in Benzol. Beständig unterhalb 110°. Aus wäßrig-alkalischen Lösungen fällbar, wenn man diese in kalte überschüssige Schwefelsäure einturbiniert. Weinrote Eisenchloridreaktion, kein selbständiges Kupfersalz, mit fuchsinschweflicher Säure Blauviolett-färbung. Wird durch viel Benzol langsam in die  $\alpha$ -Form verwandelt.

In verdünnten alkoholischen, namentlich methylalkoholischen Lösungen entsteht langsam anscheinend eine dritte, nicht isolierbare Form, die sich wie eine Aldo-Ketoform



verhält. Gibt an sich keine Eisenchloridreaktion und kein Kupfersalz, reagiert dagegen mit fuchsinschweflicher Säure. Bei schnellem Eindunsten der methylalkoholischen Lösung entsteht ein zähflüssiges Öl, das zum großen Teil wieder die eisenfärbenden Formen enthält.

In „alten“ Lösungen hat man Gleichgewichte anzunehmen, in Benzol wahrscheinlich viel  $\alpha$ - neben sehr wenig  $\beta$ -Form, in Alkohol  $\beta$ - neben der dritten Form. In verdünnt methylalkoholischer Lösung ist nur noch wenig  $\beta$ -Form enthalten (Eisenchloridreaktion sehr schwach).

Die Derivate, die aus den verschiedenen Formen entstehen, sind unter sich identisch.

---

(Geschlossen den 17. Februar 1911.)

---

**Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.**

---

# Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerungen bei den Alkylbromiden und zur Frage der Ursache des Gleichgewichtszustandes bei umkehrbaren Reaktionen;

von *Arthur Michael* und *Hans Leupold*.

(Eingelaufen am 19. Dezember 1910.)

Eltekoff<sup>1)</sup> war der erste, der die Umlagerungserscheinungen bei den Alkylbromiden untersuchte. Zu seinen Versuchen benutzte er zunächst das Isobutylbromid und fand, daß dieses, auf 230—240° erhitzt, in tertiäres Bromid übergeht; ebenso konstatierte er, daß sich Isoamylbromid beim Erhitzen in tertiäres Derivat umwandelt. Um diese Umlagerungen zu erklären, machte Eltekoff die Annahme, daß die Isobromide beim Erhitzen in Bromwasserstoff und Alkylen dissoziieren und daß durch Vereinigung der Dissoziationsprodukte die tertiären Derivate entstehen. Da er später<sup>2)</sup> fand, daß beim Isobutylbromid die Umlagerung bei 213—230° beginnt und nachwies, daß bei dieser Temperatur das Bromid aufhört normale Dampfdichtenwerte zu geben, und da er gleichzeitig aus seinen Versuchen mit dem Isoamylbromid sah, daß die Umlagerung wesentlich von der Größe des über der Flüssigkeit befindlichen Gasraumes abhängt, wurde er in seiner Ansicht, daß dieselbe durch Dissoziation bedingt sei, bestärkt. Eltekoff stellte außerdem fest, daß die Umwandlung selbst nach langem Erhitzen nicht vollständig wird und ihr Ende erreicht, wenn 80 % tertiäres Butylbromid gebildet ist. Aronstein<sup>3)</sup> beschäftigte sich nun mit der Isomerisation von Propylbromid in Isopropylbromid und fand, daß die-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 6, 1258 (1873).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1244 (1875).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 14, 607 (1881); Rec. trav. chim. 1, 134 (1882).

selbe bei etwa  $280^{\circ}$  stattfindet und nie ganz vollständig ist. Um diese Umlagerung zu erklären, nahm er ebenso wie Eltekoff an, daß dieselbe durch die bei dieser Temperatur stattfindende Dissoziation und die darauffolgende Vereinigung der Zersetzungsprodukte verursacht sei. Da er nun vergeblich versuchte, das Isopropylbromid zurück in normales zu verwandeln, so glaubte er, daß bei ersterem infolge des großen Druckes seiner Dissoziationsprodukte eine weitere Dissoziation und damit Verwandlung in Propylbromid verhindert sei. In einer späteren Untersuchung wies Eltekoff<sup>1)</sup>, entgegen seinen früheren Versuchsergebnissen, nach, daß das Isobutylbromid sich schon bei  $145^{\circ}$  in das tertiäre Bromid umwandelt, und da ja bei dieser Temperatur noch keine Dissoziation stattfindet, so gab er seine frühere Annahme, die Umlagerung durch Dissoziation zu erklären, auf und kam zu der Ansicht, daß diese durch intramolekulare Umlagerung zustande komme. Die Umlagerungsprozesse bei den Propyl-, Butyl- und Amylbromiden sind in der letzten Zeit von Faworsky<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden. Da dieser Forscher nachwies, daß alle diese Umlagerungen umkehrbar verlaufen und da andererseits nach Eltekoffs Versuchen die Umwandlung des Isobutylbromids in das tertiäre Bromid schon bei einer Temperatur stattfindet, bei der die Dampfdichte des ersteren noch normal ist, so war es schwer, die Erklärung der Isomerisation durch vorangehende Dissoziation beizubehalten, wenn nicht solche Faktoren gefunden wurden, welche die Dissoziationstemperatur bedeutend erniedrigen können. Diese Faktoren glaubte Faworsky in der von Menschutkin und Konowalow<sup>3)</sup> bzw. Konowalow<sup>4)</sup> beobachteten katalytischen Beeinflussung gewisser Alkyl-

---

<sup>1)</sup> Dissertation (russisch). Siehe Faworsky, diese Annalen **354**, 326 und 333 (1907).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **354**, 325 (1907).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1361 (1884).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2808 (1885).



derivate gefunden zu haben. Diese Forscher fanden nämlich, daß durch die verschiedensten als Katalysatoren wirkenden Körper, wie Asbest, Glaspulver und Gegenwart von Glasschliff, die Dissoziationsverhältnisse stark beeinflußt werden. Ferner wiesen Konowalow<sup>1)</sup>, sowie Zelinsky und Zelikow<sup>2)</sup> nach, daß der Zusatz von freier Säure zu gewissen tertiären, bzw. sekundären Estern die Dissoziation derselben begünstigte. Nach Faworskys Ansicht ist in diesen katalytischen Einflüssen von Glas und freier Säure, welche letztere ja bei den Umlagerungsprozessen stets spurenweise auftreten soll, vielleicht der Schlüssel gefunden, die Umlagerung als eine Folge vorangehender Dissoziation zu erklären. Menschutkin und Konowalow benutzten zu ihren Dampfdichtebestimmungen im Meyerschen und Hofmannschen Apparat hauptsächlich tertiäres Amylchlorid und Amylacetat und fanden, daß diese bei Gegenwart von Asbest und geschliffenen Glasteilen stark dissoziierten, während die Anwesenheit von Quecksilber ohne Einfluß war. V. Meyer und Pond<sup>3)</sup> fanden diese Resultate „so merkwürdig und auffallend“, daß sie dieselben wiederholten. Sie arbeiteten nach dem Meyerschen Verfahren und benutzten zu ihren Versuchen tertiäres Amylchlorid und Amylacetat. Um den Einfluß der obigen von Menschutkin und Konowalow als Katalysatoren bezeichneten Körper festzustellen, wählten sie die Versuchsbedingungen so, daß sie die betreffenden Körper in den erhitzten Dampf hineinwarfen, während bei einigen Versuchen die Katalysatoren von Beginn des Versuches an als Unterlage zugegen waren. Bei allen ihren Versuchen fanden sie jedoch, entgegen den Menschutkin und Konowalowschen Resultaten, daß eine Dissoziation durch diese und andere Körper nicht hervorgerufen wurde; selbst dann, wenn die Temperatur so gewählt

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 63 (1887); **2**, 6 (1888).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1374 (1904).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1623 (1885).

war, daß schon eine teilweise Dissoziation vorhanden war, trat keine Änderung ein. Kurz nach dem Erscheinen dieser Arbeit veröffentlichte Konowalow<sup>1)</sup> eine umfangreiche Abhandlung, in der der katalytische Einfluß der oben genannten und vieler anderer Körper, sowie der Glaswandungen eingehend untersucht wurde. Die Resultate seiner Versuche bestätigen die früher von ihm und Menschutkin gemachten Beobachtungen. Im Nachtrag zu dieser Abhandlung kommt Konowalow auf die abweichenden Resultate von Meyer und Pond zu sprechen und glaubt, daß die Ursache derselben vielleicht in der ungenügenden Reinheit der Präparate oder der Beschaffenheit des angewendeten Asbestes liege. Ferner zeigte er, daß durch die Anwesenheit von feuchter Luft, die bei den Meyer und Pondschen Versuchen nicht ausgeschlossen war, die Kontaktwirkung gestört werden kann. Nach W. Alexeew<sup>2)</sup> liegt die Ursache des Widerspruches zwischen den Menschutkin und Konowalowschen Resultaten einerseits und denen von Meyer und Pond andererseits darin, daß Bromwasserstoff auf gewisse Glasarten chemisch einwirkt. Er bestimmte die Dampfdichte von Propylbromid bei 208° und fand dieselbe normal, während bei 250° starke Dissoziation eintrat, wobei der dissoziierte Bromwasserstoff chemisch auf die Glasoberfläche einwirkte. Die Alexeewschen Einwände wurden von Menschutkin und Konowalow<sup>3)</sup> in einer Erwiderung als unbegründet zurückgewiesen und sind in Anbetracht der von ihnen angeführten Beweise nicht aufrecht zu erhalten.

Die Angaben auf diesem Gebiete der katalytischen Wirkungen waren zu widersprechend, als daß man sie als Grundlage zur theoretischen Erklärung der Umlagerungserscheinungen annehmen konnte. Bevor wir daher die Umwandlungsversuche bei den Butylbromiden

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2808 (1885).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2808 (1885).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3329 (1885).

begannen, stellten wir zunächst den Einfluß von Katalysatoren auf die Dissoziation dieser Körper fest. Zu den mit Rücksicht auf etwaige Kontaktwirkungen im Anilindampf ( $184^{\circ}$ ) ausgeführten Dampfdichtebestimmungen wurden das Isobutylbromid und das tertiäre Butylbromid verwendet unter Anwendung des Blackmanschen und Meyerschen Verfahrens. Die nach diesen beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen stimmten überein. Es ergab sich, zunächst ohne Anwendung von Katalysatoren, daß das Isobutylbromid bei  $184^{\circ}$  nur eine geringe Dissoziation erleidet (etwa 3 Proz.), während das tertiäre Butylbromid nahezu zur Hälfte dissoziiert ist. Interessant war es, das Verhalten des tertiären Butylbromids im Blackmanschen Apparate zu beobachten. Im Laufe von kaum einer Minute stellte sich das für die normale Dichte berechnete Volumen ein. Das Volumen nahm darauf während etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde langsam zu; dieser Vorgang entspricht dem Dissoziationsprozeß und war nur im Blackmanschen Apparate gut verfolgbar. Das Volumen des Isobutylbromids dagegen stellt sich schon nach wenigen Minuten ein und bleibt dann konstant.

Um nun festzustellen, inwieweit diese beiden Butylbromide katalytischen Einflüssen unterliegen und speziell um Konowalows Angaben über die Wirkung der Glaswandungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden Meßrohre aus verschiedenstem Glas angewendet, wobei aus experimentellen Gründen hauptsächlich nach Blackman gearbeitet wurde. Die Resultate, die sowohl in schwer schmelzbaren, neuen und alten böhmischen und Jenaer Glasröhren, als auch in leicht schmelzbaren Röhren erhalten wurden, stimmten völlig überein. Die Glaswandungen waren also ohne nachweisbaren Einfluß, und gleichzeitig wurde festgestellt, daß eine vorherige Behandlung des Glases mit starker Salpetersäure bzw. mit Wasserdampf ohne Wirkung war.

Nachdem so die katalytische Wirkungslosigkeit der Glaswandungen festgestellt war, wurden Versuche mit

mehreren von Konowalow als Katalysatoren bezeichneten Körpern angestellt, wobei im Meyerschen Apparat gearbeitet wurde. Zunächst wurde konstatiert, daß Quecksilber auf den dissoziierten Dampf des tertiären Butylbromids chemisch einwirkt. Beim Hineinwerfen von Quecksilberkügelchen in den erhitzten Dampf des tertiären Butylbromids bildeten sich im Gase kleine, sehr schön reflektierende Krystalle, wahrscheinlich  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , die sich dann nach einiger Zeit als ein weißer Staub auf dem Boden des Meßrohres sammelten. Daß diese chemische Einwirkung jedoch nur unbedeutend ist, wurde im Blackmanschen Apparate nachgewiesen. Auch hier entstand ein geringer weißer Beschlag an den Glaswandungen und auf der Oberfläche des Quecksilbers. Da jedoch beim Erkalten des Dampfes kein Gasvolumen zurückblieb und sich bei einem darauffolgenden zweiten Erhitzen dasselbe Volumen einstellte, so folgt daraus, daß die Einwirkung von  $\text{HBr}$  auf das Quecksilber nur eine unbedeutende ist. Dies folgt auch daraus, daß die nach Blackman, also bei Gegenwart von Quecksilber, und die nach der Meyerschen Methode bei Abwesenheit von Quecksilber erhaltenen Werte übereinstimmen. Das Isobutylbromid wird von Quecksilber nicht angegriffen.

Um nun einen eventuellen katalytischen Einfluß anderer Körper nachzuweisen, wurde im Meyerschen Apparate bei Gegenwart von Asbest, Sand und Glaspulver gearbeitet. Eine katalytische Wirkung des Asbestes und Sandes auf Iso- und tertiäres Butylbromid konnte nicht festgestellt werden, wobei es gleichgültig war, ob diese Körper von Anfang an zugegen waren, oder in den erhitzten Dampf der Bromide hineingeworfen wurden. Auf die sorgfältigste Reinigung dieser beiden Präparate war besonderer Wert gelegt worden. Betreffend die Einwirkung von fein gepulvertem Glase wurde lediglich beobachtet, daß beim Hineinwerfen desselben in den Dampf des tertiären Butylbromides eine geringe Volumenverminderung eintrat, was wohl seinen Grund

in einer Vereinigung des dissoziierten HBr mit dem Alkali des Glases hat. Auf den Dampf des Isobutylbromids ist Glaspulver ohne Wirkung.

Bei den Dampfdichtebestimmungen des Isobutylbromids wurde beobachtet, daß dieselben gestört werden können, wenn die Verdampfung des Bromids nicht ungehindert vonstatten geht. Bei einigen Bestimmungen, bei denen der gut schließende Stopfen des Hofmannschen Gefäßes erst nach minutenlangem Erhitzen hinausgeschleudert wurde, wobei also ein kurzes Erhitzen der Substanz in flüssigem Zustande stattgefunden hatte, wurden höhere Dissoziationswerte gefunden, was seine Ursache in der teilweisen Umlagerung von Isobutylbromid in tertiäres Butylbromid hat. Dieses letztere wird unter diesen Bedingungen, wie die späteren Erhitzungsversuche zeigen, leicht gebildet. Sein Entstehen konnte auch durch Auswaschen des Röhreninhaltes mit Wasser nach dem Erhitzen und Behandeln mit Silbernitrat direkt nachgewiesen werden. Um die geschliffene Fläche des Hofmannschen Gefäßes zu vermeiden, wurde bei einigen Versuchen die Substanz in zugeschmolzenen, beim Hinabfallen zerbrechenden Kügelchen in den Meyerschen Apparat hineingebracht. Die gefundenen Werte waren dieselben als bei Anwendung des Hofmannschen Gefäßes.

Unsere besonders mit Rücksicht auf katalytische Beeinflussung ausgeführten Dampfdichtebestimmungen konnten also ebensowenig wie die Meyer und Pondschen die rätselhaften Resultate Menschutkins und Konowalows bestätigen. Wenn Konowalow im Nachtrag zu seiner Mitteilung sagt, die Ursache, warum Meyer und Pond abweichende Resultate erhielten, liege vielleicht an der Reinheit der Substanz, der Beschaffenheit des Asbestes oder der Gegenwart von feuchter Luft, so haben unsere Versuche mit Sicherheit dargetan, daß hierin die Ursache der Abweichung nicht zu finden sein kann. Auf die Reinheit der Substanzen wurde alle er-

denkliche Sorgfalt verwendet. Bei den im Meyerschen Apparate ausgeführten Bestimmungen wurde teils bei Anwesenheit trockner, teils feuchter Luft gearbeitet, ohne daß die Dissoziation dadurch nachweisbar beeinflusst wurde. Nach alledem müssen wir annehmen, daß Menschutkin und Konowalow ihre Resultate irgend einer unbekannten Ursache verdanken. Es ist uns nicht in einem einzigen Falle gelungen, eine katalytische Beeinflussung bei den Butylbromiden nachzuweisen, wodurch die von Menschutkin und Konowalow erhaltenen abnormen Dampfdichten sehr in Frage gestellt werden müssen.

In Anbetracht der Resultate unserer Dampfdichtebestimmungen, durch die die Wirkungslosigkeit von Katalysatoren gegenüber Iso- und tertiärem Butylbromid nachgewiesen wurde, verliert die Ansicht Faworskys, der die Umlagerungen bei den Alkylbromiden mit Hinblick auf die von Menschutkin und Konowalow beobachteten katalytischen Beeinflussungen derselben durch Dissoziation erklärte, ihre Stütze<sup>1)</sup>. Obgleich wir nun die Unempfindlichkeit der Butylbromide gegen katalytische Einflüsse der Glaswandungen festgestellt hatten, wendeten wir bei den ersten Umlagerungsversuchen die besondere Vorsicht an, die Erhitzungsgefäßchen aus demselben Glas herzustellen, aus denen die Meßrohre bei den Dampfdichtebestimmungen nach Blackman bestanden. Wir benutzten dann später verschiedene Glasarten zu den Umlagerungsversuchen, wobei wir in Über-

---

<sup>1)</sup> Was den zweiten von Faworsky angenommenen Faktor, nämlich die Erniedrigung der Dissoziationstemperatur bei Anwesenheit freier Säure anbelangt, so geht aus unseren Resultaten klar hervor, daß diese bei den besprochenen Umlagerungen keine wesentliche Rolle spielen kann. Übrigens ist diese katalytische Beeinflussung durch freie Säure in der Fettreihe nur bei tertiären Alkylestern beobachtet worden; außerdem geht die Umlagerung des Isobutylbromids bei einer Temperatur vor sich, bei welcher die Entstehung von HBr nicht nachweisbar ist.

einstimmung mit den obigen Dampfdichtebestimmungen keine katalytische Beeinflussung nachweisen konnten.

Unsere erste Aufgabe betreffend die Umwandlung des Isobutylbromids in das tertiäre Derivat war nun, festzustellen, bei welcher Temperatur die Umwandlung, die nach Eltekoff bei etwa  $145^{\circ}$  beginnt, ihren Anfang nimmt. Nachdem wir nach 300 stündigem Erhitzen auf  $80^{\circ}$  keine nachweisbaren Mengen von tertiärem Butylbromid feststellen konnten, kochten wir eine Probe unter Atmosphärendruck (Siedep.  $91,2-91,5^{\circ}$ ) 50 Stunden lang; doch auch nach dieser Behandlung wurde kein tertiäres Butylbromid gebildet. Jedoch bei einer Temperaturerhöhung um nur wenige Grade, nämlich beim Erhitzen auf  $92$  bis  $95^{\circ}$  in geschlossenen Röhrchen, entstand nach 30 stündigem Erhitzen etwa 3 Proz. tertiäres Bromid. Es liegt danach die Vermutung nahe, daß im geschlossenen Rohr die Umlagerung des Isobutylbromids in tertiäres Bromid beim Siedepunkt des ersteren beginnt. Bei  $110^{\circ}$  geht die Isomerisation schon beträchtlich schnell vor sich, und zwar etwa 15 mal so schnell als bei  $92-95^{\circ}$ , wenn unter gleichen Bedingungen erhitzt wurde.

Bei diesen Versuchen machten wir die auffallende Beobachtung, daß in engen Röhrchen, d. h. bei kleiner Flüssigkeitsoberfläche, die Umlagerung viel langsamer vor sich geht als in weiten. Bei einem Flüssigkeitsdurchmesser von 6 mm ist die Schnelligkeit der Umwandlung ungefähr 3 mal so groß als bei 2 mm Durchmesser. Infolge dieser merkwürdigen Erscheinung, die bei Temperaturen zwischen  $110-235^{\circ}$  beobachtet wurde, erwies es sich als notwendig, bei vergleichenden Versuchen Röhrchen von demselben Durchmesser anzuwenden.

Im Gegensatz zu Eltekoff, der fand, daß die Umlagerung des Isoamylbromids in das tertiäre Derivat wesentlich von der Größe des Gasraumes über der Flüssigkeit abhängig sei, konnten unsere Versuche einen Einfluß des Gasraumes nicht feststellen, wobei Tempe-

raturen von 140—235° angewendet wurden. Der Grund der Abweichung der Eltekoffschen Versuchsergebnisse von den unsrigen ist vielleicht darin zu finden, daß bei den von ihm angestellten Versuchen die Größe der Oberfläche etwas variierte, indem bei den Bestimmungen mit großem Gasraum die Oberfläche größer war als bei den anderen und er so aus einer Wirkung der Oberfläche auf eine solche des Gasraumes schloß.

Wenn diese Ansicht Eltekoffs über die Wirkung des Gasraumes richtig war, dann mußte die Umwandlung, wenn die Substanz völlig in Gaszustand erhitzt wurde, schneller vor sich gehen als beim Erhitzen im flüssigen Zustande. Wie jedoch die von uns angestellten Versuche zeigen, ist gerade das Gegenteil der Fall. Nach 14stündigem Erhitzen bei 140° im Gaszustand bildete sich kein nachweisbares tertiäres Butylbromid, während schon nach 1stündigem Erhitzen im flüssigen Zustand (6 mm Durchmesser) etwa 55 Proz. tertiäres Derivat gebildet wurden. Bei 184° isomerisiert sich das Isobutylbromid auch im Gaszustand, jedoch etwa 15 mal langsamer als beim Erhitzen in flüssigem Zustand (6 mm Durchmesser).

Nachdem wir so die Bedingungen, unter denen das Isobutylbromid in das tertiäre Bromid übergeht, festgestellt hatten, bestimmten wir, bis zu welcher Grenze und mit welcher Schnelligkeit die Umwandlung im flüssigen Zustande stattfindet. Wir erhitzen (6 mm Durchmesser) zunächst auf 110° 200 Stunden und fanden, daß etwa 60 Proz. tertiäres Butylbromid gebildet wurden; darauf erhitzen wir eine Probe 15 Stunden auf 140° und fanden danach 73 Proz. tertiäres Bromid, dessen Menge nach weiterem 10 stündigen Erhitzen nicht mehr zunahm. Auch bei höheren Temperaturen, wobei bis 262° erhitzt wurde, wurde annähernd derselbe Gleichgewichtszustand erreicht. Die von uns festgestellte Grenze der Umlagerung liegt also etwas unterhalb der von Eltekoff gefundenen (80 Proz.), eine Abweichung,



die der viel größeren Genauigkeit der von uns angewendeten Bestimmungsmethode zuzuschreiben ist.

Nach dem Erhitzen über  $235^{\circ}$  sind schon beträchtliche Zeichen von Zersetzung wahrnehmbar, was an dem Dunkelfärben der Substanz und dem Entweichen von Bromwasserstoff beim Öffnen der Röhren erkennbar war.

Um den Grad dieser Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, wurde zunächst eine Probe des Isobutylbromids mehrere Stunden auf  $184^{\circ}$  erhitzt und dann fraktioniert destilliert, wobei alles innerhalb der Siedepunkte des tertiären und Isobutylbromids überging. Darauf wurde das Destillat noch 2 Stunden auf  $265^{\circ}$  erhitzt. Da beim Öffnen des geschlossenen Rohres freier Bromwasserstoff entweicht, bestimmten wir die Menge desselben in der Flüssigkeit und fanden, daß etwa 1 Proz. gebildet war. Beim darauffolgenden Fraktionieren des Röhreninhaltes ging nahezu alles unterhalb des Siedepunktes des Isobutylbromids über. Aus diesen Versuchen sehen wir, daß selbst bei der höchsten zu unseren Bestimmungen angewendeten Temperatur ( $262^{\circ}$ ) nur eine unbedeutende chemische Zersetzung stattfindet.

Nachdem wir nun gefunden hatten, unter welchen Bedingungen sich das Isobutylbromid ins tertiäre Derivat umwandelt, untersuchten wir den umgekehrten Vorgang, nämlich die Umlagerung des tertiären in das Isobutylbromid. In Anbetracht der Energieverhältnisse bei diesen beiden Bromiden konnte man erwarten, daß das an freier *chemischer* Energie ärmere tertiäre Derivat sich schwieriger isomerisieren würde als das an solcher Energie reichere Isobutylbromid. Unsere Versuche stimmten mit dieser Erwartung überein, indem zur Umwandlung des tertiären Bromids bedeutend höhere Temperatur erforderlich war als zu der des Isoderivats. So ließ sich nach 14 stündigem Erhitzen auf  $140^{\circ}$  im flüssigen Zustand noch keine Isomerisation von tertiärem Butylbromid nachweisen, während diejenige des Isobutylbromids

unter diesen Verhältnissen schon ihre Grenze erreicht hat. Bei  $184^{\circ}$  beginnt die Umlagerung des tertiären Butylbromids; sie geht jedoch nur äußerst langsam vor sich, da nach 35stündigem Erhitzen nur etwa 7 Proz. Isobutylbromid gebildet wurden. Bei  $235^{\circ}$  und  $262^{\circ}$  ist die Umwandlung in 10 bzw. 2 Stunden beendet, wobei sich derselbe Gleichgewichtszustand einstellt, der ausgehend vom Isobutylbromid erreicht wurde, nämlich etwa 74 Proz. tertiäres und 26 Proz. Isobutylbromid. Eine Wirkung der Oberfläche ließ sich bei der Isomerisation des tertiären Butylbromids nicht nachweisen im Gegensatz zu der von Isobutylbromid, was vielleicht dadurch zu erklären ist, daß beim tertiären Bromid sehr hohe Temperaturen angewendet werden mußten, bei denen eine Wirkung der Oberfläche nicht so deutlich sichtbar ist als bei niedrigeren Temperaturen. Andererseits wird, vom tertiären Butylbromid ausgehend, ein viel kleinerer Teil isomerisiert als bei dem umgekehrten Vorgang, da ja im Gleichgewicht das tertiäre Derivat weit überwiegt. Eine Wirkung des Gasraumes über der Flüssigkeit ließ sich beim tertiären Bromid ebensowenig wie beim Isobutylbromid nachweisen; beim Erhitzen im Gaszustand bei  $184^{\circ}$  trat keine Umwandlung ein, während diejenige im flüssigen Zustand langsam vor sich geht.

Mit Rücksicht auf die bei den Butylbromiden gemachten Beobachtungen wurde die Umlagerung des Propylbromids in das Isopropylbromid untersucht. Leider erweisen sich hier die Versuchsbedingungen in Anbetracht der erforderlichen hohen Temperatur viel ungünstiger als bei den Butylderivaten. Die Isomerisation, die bei  $184^{\circ}$  eben nachweisbar ist, wurde hauptsächlich bei  $237^{\circ}$  und  $262^{\circ}$  untersucht, wobei sich zeigte, daß nach einstündigem Erhitzen im flüssigen Zustand sich 17 bzw. 20 Proz. Isopropylbromid gebildet hatten. Da schon deutliche Zeichen von Zersetzung sichtbar waren, wurde davon abgesehen, durch längeres Erhitzen die Grenze zu erreichen. Eine Wirkung der Oberfläche

ließ sich nachweisen, jedoch viel weniger deutlich als bei den Butylbromiden. Betreffend die Umlagerung im Gaszustand wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß dieselbe bei  $237^{\circ}$  und  $262^{\circ}$  schneller erfolgt als im flüssigen Zustande. Wahrscheinlich hat dies seine Ursache in einer teilweisen Dissoziation des Propylbromids, die nach Aronsteins<sup>1)</sup> Dampfdichtebestimmungen bei diesen Temperaturen 20 bzw. 30 Proz. beträgt. Die Rückverwandlung des Isopropylbromids in Propylbromid konnte nur in ganz unbedeutendem Maße nachgewiesen werden, wobei es gleichgültig war, ob im flüssigen oder Gaszustand erhitzt wurde.

Bei den Isoamylbromiden sind die Bedingungen zur Untersuchung der beim Erhitzen sich bildenden Gleichgewichtszustände günstiger als bei den Propylbromiden. Die Umlagerung des aktiven Isoamylbromids in tertiäres Derivat, die bei  $184^{\circ}$  ziemlich schnell erfolgt, ist bei dieser Temperatur stark von der Größe der Flüssigkeitsoberfläche abhängig, eine Wirkung, die auch bei  $237^{\circ}$ , jedoch weniger deutlich, nachgewiesen werden konnte. Die Isomerisation des aktiven Isoamylbromids ist, entsprechend den bei den Butylderivaten gemachten Beobachtungen, bei  $184^{\circ}$  im Gaszustand bedeutend träger als im flüssigen Zustand, während sich bei Anwendung höherer Temperaturen ( $237^{\circ}$  und  $262^{\circ}$ ) die Verhältnisse gerade umkehren. Die Isomerisation des inaktiven, primären Isoamylbromids ließ sich bis  $262^{\circ}$  nicht nachweisen; diejenige des sekundären Isoamylbromids im reinen Zustande konnte nicht untersucht werden, da das nach der Vorschrift von Wischnegradsky<sup>2)</sup> dargestellte Präparat aus einer Mischung von sekundärem und tertiärem Bromid bestand. Dieselbe ist gegen Erhitzung ziemlich beständig. So isomerisierte dieses Isoamylbromid sich beim Erhitzen in Anilindampf nach 10 Stunden

---

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. **1**, 139 (1882).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **190**, 328 (1877).

nur zu etwa 6 Proz. Demnach erscheint es, als ob die vorliegende Mischung schon nahe der Grenze ist und die Zunahme an tertiärem Bromid nicht durch intramolekulare Umlagerung, sondern durch Dissoziation bedingt ist. Diese Auffassung findet eine Stütze in dem Verhalten des tertiären Amylbromids, das schon bei  $166^{\circ}$  mit ziemlich großer Geschwindigkeit sich in ein Gemisch des sekundären und primären aktiven Isoamylbromids umwandelt, wobei die Größe der Oberfläche die Umlagerung begünstigt. Die Grenze ist erreicht, wenn etwa 12 Proz. sekundäres und 7 Proz. primäres, aktives Isoamylbromid gebildet ist.

Da die Umlagerungen beim Isobutylbromid zeigen, daß die Isomerisation schon bei einer Temperatur beginnt, wo sicher noch keine Dissoziation vorhanden ist, und da andererseits die Umlagerung desselben im Gaszustand bei einer Temperatur, wo schon teilweise Dissoziation eingetreten ist, viel träger ist als im flüssigen Zustand, so ist die Annahme, die Isomerisation durch vorangehende Dissoziation zu erklären, auf keinen Fall mehr aufrecht zu halten; es ist vielmehr mit Sicherheit anzunehmen, daß eine intramolekulare Umlagerung stattfindet. Im völligen Einklang hiermit steht die Beobachtung, daß sich das tertiäre Butylbromid im Gaszustand bei  $184^{\circ}$ , bei welcher Temperatur es nach den Dampfdichtebestimmungen nahezu zur Hälfte dissoziiert ist, nicht nachweisbar umlagert, während beim Erhitzen im flüssigen Zustand, wobei die Dissoziation stark zurückgedrängt ist, eine wenn auch nur langsame Umlagerung stattfindet. Betrachten wir nun diese Umlagerungen vom Standpunkt des Entropiegesetzes aus, so erklären sich die Erscheinungen auf folgende Weise. Wenn man z. B. Bromwasserstoff an Propylen addiert, so muß der Vorgang sich so gestalten, daß dabei das Maximum der Entropie unter den gegebenen Bedingungen erreicht wird, wobei die vorhandene freie *chemische* Energie möglichst vollständig in gebundene *chemische* Energie und

Wärme umgewandelt wird.<sup>1)</sup> Damit jedoch die Addition vor sich gehen kann, muß zunächst ein chemischer Widerstand überwunden werden<sup>2)</sup>, nämlich es muß eine gewisse Kraft aufgewendet werden, um die zwischen Brom und Wasserstoff wirkende gebundene *chemische* Energie aufzuheben bzw. bis zu einem gewissen Grade zu reduzieren.<sup>3)</sup> Weil nun die Größe dieses Widerstandes sowohl bei der Bildung des primären als auch bei der des sekundären Propylbromids dieselbe ist, so wird die Addition in der direkten Bildung desjenigen der beiden möglichen Isomeren bestehen, das die größere Bildungswärme besitzt.

Da im Isopropylbromid die Verteilung der entgegengesetzten chemischen Kräfte, nämlich von Br einerseits und den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen andererseits eine symmetrische ist, im Gegensatz zu der asymmetrischen Anordnung im normalen Propylbromid, so entspricht es dem „thermochemischen Strukturgesetz“,<sup>4)</sup> daß ersterem eine bedeutend größere Bildungswärme zukommt und es bei der Addition so gut wie vollständig gebildet wird.<sup>5)</sup> Es wird allgemein angenommen, daß bei einem solchen Additionsvorgang eine Trennung des Broms vom Wasserstoff stattfindet, allein diese Annahme ist rein willkürlich und vom theoretischen Standpunkte sogar höchst unwahrscheinlich. Einer der Bildungswärme verursachenden

---

<sup>1)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **60**, 292 (1899); **68**, 499 (1903).

<sup>2)</sup> Michael, Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 994 (1910).

<sup>3)</sup> Michael, Amer. chem. Journ. **43**, 333 (1910).

<sup>4)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] **68**, 499 (1903); **79**, 418 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2140 (1906).

<sup>5)</sup> Dem „Verteilungsprinzip“ (Michael, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2138 [1906]) gemäß bilden sich deshalb bei der Addition von HJ an Propylen nur Spuren von normalem Propyljodid (Michael und Leighton, Journ. f. prakt. Chem. [2] **60**, 446 [1899]). Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2142, 2158 und 2769 (1906). In den Resultaten Faworskys (diese Annalen **354**, 325 [1908]) liegen ausgezeichnete Beispiele für die Anwendung des „Verteilungsprinzips“ bei einer organischen Reaktion vor.

Hauptfaktoren liegt in der Neutralisation der *chemischen* Energie des Halogenatoms durch diejenige der im Molekül vorhandenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, wobei der relative Einfluß derselben von ihrer Stellung gegenüber dem Halogenatom abhängig ist. Obwohl nun der Einfluß der dem Halogen am meisten benachbarten, in der 2- und 3-Stellung befindlichen Atome weitaus größer ist als der der übrigen,<sup>1)</sup> so muß doch auch durch die 6 in der 4-Stellung befindlichen Wasserstoffatome ein Teil der *chemischen* Energie des Halogenatoms ausgeglichen werden, d. h. es besteht gebundene *chemische* Energie zwischen denselben. Aus den obigen Erwägungen und aus der Tatsache, daß die den Bromwasserstoff zusammensetzenden Komponenten H und Br nach ihrer Addition an das Propylen in der 1- und 4-Stellung zueinander stehen, folgt, daß die ursprüngliche zwischen ihnen bestehende gebundene *chemische* Energie während der Addition nicht vollständig aufgehoben, sondern nur bis zu dem Maße vermindert wird, wie es durch ihre Stellung im Molekül des Isopropylbromids bedingt ist, d. h. es tritt keine vollständige Trennung der beiden Elemente während des Additionsvorganges ein.

Es ist nun eine allgemeine Erscheinung, daß Elemente oder Körper, die Affinität zueinander zeigen, mit dem Steigen der Temperatur bis zu einem gewissen Grade eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit aufweisen, während diese bei weiterem Erhitzen wieder abnimmt, bis zuletzt ein Zustand erreicht wird, wo überhaupt keine Vereinigung mehr eintritt, d. i. der Punkt, wo der bei der Reaktion gebildete Körper völlig dissoziiert ist. Ein Beispiel hierfür liefert das Verhalten von HBr gegen Propylen. Bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vereinigen sich diese beiden Körper miteinander, und diese Reaktionsfähigkeit nimmt bei Temperaturerhöhung zu, bis schließlich die Temperatur erreicht

<sup>1)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 331 (1899); Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2140 (1906).

ist, bei der das gebildete Isopropylbromid zu dissoziieren beginnt. Von diesem Punkte an muß die Additionsfähigkeit des HBr geringer werden, und bei weiterer Temperaturerhöhung kommt man schließlich zu einem Zustand, wo die beiden Körper HBr und Propylen sich überhaupt nicht mehr vereinigen. Ebenso wie beim Iso-, so liegt auch beim normalen Propylbromid bei höherer Temperatur ein Streben vor, in HBr und Propylen zu zerfallen. In Anbetracht der Tatsache nun, daß die Anordnung der Atome im Isopropylbromid das Maximum der Entropie darstellt, muß in dem isomeren, normalen Propylbromid ein Streben vorhanden sein, sich in das erstere umzulagern. Daß diese Umlagerung sich unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht vollzieht, liegt daran, daß im normalen Propylbromid die zwischen H und Br einerseits und den übrigen Atomen des Moleküls andererseits wirkenden Affinitätskräfte stärker sind als die die Umlagerung erstrebende freie *chemische* Energie. Beim Erhitzen nimmt jedoch das normale Propylbromid Energie auf und von einer gewissen Temperatur an findet zugleich eine Lockerung des H und Br von dem Rest des Moleküles statt. Wenn nun genügend Energie aufgenommen ist, um den chemischen Widerstand zu überwinden, dann hat das normale Propylbromid die Fähigkeit, sich in Isopropylbromid umzulagern. Beim Isopropylbromid, das ja weniger freie *chemische* Energie besitzt als das normale, geht die Isomerisation viel schwieriger vor sich, d. h. es muß, um die dazu nötige Energie aufzunehmen, eine höhere Temperatur angewendet werden. Nun hat aber das Isopropylbromid eine größere spezifische Wärme als das normale Propylbromid<sup>1)</sup> und ist aus diesem Grunde

<sup>1)</sup> Soweit aus den nur in geringer Anzahl vorhandenen experimentellen Daten zu ersehen ist, ist die spezifische Wärme eines tertiären Derivates größer als die des sekundären und diese größer als die des primären Isomeren. Ob dieser Regel eine allgemeine Gültigkeit zukommt, soll untersucht werden. (A. M.)

leichter fähig Energie aufzunehmen, wodurch sich notwendigerweise die relativen Energieverhältnisse der Isomeren bei höherer Temperatur ändern müssen. Während bei gewöhnlicher Temperatur der Unterschied in den Energieverhältnissen ein großer ist, wird also bei höherer Temperatur die Differenz geringer sein. Die gleichen Verhältnisse wie beim Propyl- und Isopropylbromid liegen beim Iso- und tertiären Butylbromid vor, und in Übereinstimmung damit kann sich das Isobutylbromid beim Erhitzen nicht zu 100 Proz. isomerisieren, sondern es muß ein Gemisch (74 Proz. tertiären zu 26 Proz. Isobutylbromid) liefern. Dieses beständige Gemisch stellt anscheinend das Maximum der Entropie bei höherer Temperatur dar.

Infolge der größeren spezifischen Wärme des Isopropylbromids verglichen mit der des Propylbromids muß der Unterschied in der Schnelligkeit der Isomerisation bei niederer Temperatur viel größer sein als bei höherer Temperatur. Das kommt namentlich bei der ähnlichen Isomerisation des Isobutylbromids deutlich zum Vorschein. Bei 184° wird das tertiäre Butylbromid nur sehr langsam umgewandelt, während die Isomerisation des Isobutylbromids unter diesen Bedingungen sehr schnell vor sich geht. Bei höherer Temperatur nimmt jedoch die Schnelligkeit der Umwandlung beim tertiären Butylbromid beträchtlich zu, wobei der Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten der beiden Isomeren bedeutend geringer wird. Immerhin erreicht die Geschwindigkeit der Umlagerung beim tertiären Butylbromid nie die vom Isobutylbromid, woraus geschlossen werden kann, daß das tertiäre Butylbromid auch bei höherer Temperatur energieärmer als das Isobutylbromid ist.

Aus den obigen Versuchsergebnissen geht deutlich hervor, daß die Isomerisationsgeschwindigkeit von normalem zum Isopropylbromid viel geringer ist als die von Iso- in tertiäres Butylbromid und daß diese Beziehungen auch für die umgekehrten Vorgänge gültig sind. Diese



Zunahme der Umlagerungsgeschwindigkeit ist durch den Einfluß der an Stelle eines der mittelständigen Wasserstoffatome im Propylbromid eingeführten Methylgruppe verursacht. Die an dieser Stelle befindliche, gegen die übrigen Atome des Propylbromids positiv wirkende Methylgruppe<sup>1)</sup> bedingt eine Lockerung der Affinität des an dasselbe C-Atom gebundenen H-Atoms; auf der anderen Seite jedoch eine Vermehrung der Affinität zum Brom.<sup>2)</sup> Da aber das Methyl in der äußerst einflußreichen 2,3-Stellung gegen die CH-Gruppe und in der relativ unwichtigen 3,4-Stellung gegen die CHBr-Gruppe steht, so wird durch dessen Eintritt die Affinität des CH-Wasserstoffs zu den anderen Atomen im Molekül in einem weit größeren Maße gelockert, als die des Broms hierzu vermehrt. Dazu kommt noch, daß Wasserstoff chemisch ein sehr „plastisches“<sup>3)</sup> Element ist, d. h. unter dem Einfluß anderer Elemente in seinem chemischen Verhalten außerordentlich stark beeinflusst wird. Auch aus diesem Grunde wird er von der Methylgruppe stärker als das Brom beeinflusst. Mit dem Übergang vom Propylbromid zum Isobutylbromid nimmt also der chemische Widerstand gegen die Umlagerung bedeutend ab. Ein weiterer, die Isomerisation begünstigender Faktor ist der Unterschied in der Bildungswärme des tertiären und des Isobutylbromids. Derselbe ist bei den Butylbromiden bedeutend größer als bei den beiden Propylbromiden. Bei isomeren Körpern steht der Unterschied zwischen ihren Bildungswärmen mit der vorhandenen freien *chemischen* Energie in direkter Beziehung. Je größer der Unterschied in den Bildungswärmen zweier isomeren Paare solcher homologer Körper ist, um so ausgeprägter muß also das Bestreben zur Isomerisation bei dem die größere Differenz aufweisenden Paare sein.

---

<sup>1)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. [2] 60, 331—335 (1899).

<sup>2)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. 60, 291 (1899); Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2142 (1906).

<sup>3)</sup> Michael, Journ. f. prakt. Chem. 60, 325 (1899).

Eine wichtige Bestätigung finden diese Ansichten durch die interessante, von Tissier<sup>1)</sup> beobachtete Umlagerung eines primären Amylbromids, des tertiären Butylmethylbromids ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ ), in tertiäres Amylbromid. Der der Wanderung von Methyl einerseits und von Halogen andererseits entgegenstehende chemische Widerstand besteht in der Affinität derselben gegenüber den übrigen Atomen im Molekül, und zwar kommt hier vor allen Dingen die Bindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff in Betracht, die ja bekanntlich im allgemeinen außerordentlich fest ist. Wie der eine von uns<sup>2)</sup> jedoch gezeigt hat, wird die Affinität zwischen C und C unter dem Einfluß von H vermindert, auf welches Verhalten viele sonst unerklärliche Reaktionen, wie z. B. die Umlagerung des Pinacons ins Pinacolin und das Auftreten von dreiwertigem C, zurückzuführen sind. Wenn wir daher an Stelle des Methinwasserstoffs im Isobutylbromid eine Methylgruppe einführen, so findet dadurch eine Lockerung der Methylgruppen von dem damit direkt verbundenen tertiären C-Atom statt. Da dieser Einfluß infolge der Stellung der eingeführten Methylgruppe ein direkter ist, so fällt er viel stärker ins Gewicht als die indirekt wirkende Festigung des Bromatoms. Aus diesen Betrachtungen folgt, daß der chemische Widerstand gegen den Umtausch einer der Methylgruppen mit dem Halogen im tertiären Butylmethylbromid viel geringer sein muß, als im Isobutylbromid.

Beim tertiären Butyl-methylbromid ist eine intramolekulare Umlagerung durch Austausch von H und Br ausgeschlossen, da im Falle einer solchen wieder dasselbe Bromid entstehen und folglich keine Zunahme der Entropie eintreten würde. Die Entropie wird jedoch bedeutend vermehrt beim Übergang des primären Bromids (tertiäres Butyl-methylbromid) in tertiäres Amylbromid und, da

<sup>1)</sup> Ann. chim. et phys. [6] 29, 359 (1893).

<sup>2)</sup> Michael, Journ. Amer. chem. Soc. 32, 996 (1910).

durch den Einfluß der vielen benachbarten H-Atome die Affinität zwischen C und C bedeutend gelockert ist, so kann diese Umlagerung verhältnismäßig leicht eintreten, indem die Methylgruppe ihren Platz mit dem Halogenatom vertauscht.<sup>1)</sup>

Die Flüssigkeitsoberfläche beeinflusst, wie die Umlagerungsversuche zeigen, die Reaktionsgeschwindigkeit in großem Maße. Das war besonders gut sichtbar bei der Isomerisation von Isobutylbromid, jedoch auch bei der vom Propylbromid, sowie vom primären aktiven, vom sekundären und vom tertiären Isoamylbromid. Diese Erscheinung, die, soweit uns bekannt ist, hier zum ersten Male bei einer chemischen Reaktion beobachtet wurde, ist schwierig zu erklären. Man kann annehmen, daß die Bromide beim Übergang vom flüssigen zum Gaszustand einen für die Energieaufnahme empfindlichen Zwischenzustand durchlaufen und deshalb der Isomerisation besonders leicht fähig sind. Je größer die Menge der Substanz ist, die Gelegenheit hat in diesen reaktionsfähigen Zustand überzugehen, um so mehr lagert sie sich um.

Die bei der Umlagerung der Butylbromide erhaltenen Resultate sind für die Theorie der Frage des Gleichgewichtes bei chemischen Reaktionen von großer Bedeutung. Es wird bekanntlich allgemein angenommen, daß bei umkehrbar verlaufenden Reaktionen in der Nähe des Gleichgewichtszustandes die in jedem Augenblick sich bildenden Mengen sich verhalten wie die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen, und daß dann Gleichgewicht eintritt, wenn die Geschwindigkeit der beiden in umgekehrter Richtung verlaufenden Reaktionen gleich groß ist. Dabei

---

<sup>1)</sup> Die oben für die Umlagerungen bei den Alkylbromiden entwickelte Theorie läßt sich leicht zur Erklärung anderer organischer Umlagerungen anwenden (vgl. Michael, Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 997 (1910), und man ist durch sie imstande den Einfluß von Strukturveränderungen auf den Verlauf der Umlagerungen theoretisch zu verfolgen. (A. M.)

wird das Gleichgewicht als ein dynamisches gedacht, indem eine beständige Umsetzung nach beiden Richtungen erfolgt, deren Resultante jedoch gleich Null ist. Für diese Anschauung über den Vorgang bei umkehrbaren Prozessen, die eines der Grundgesetze der physikalischen Chemie darstellt, liegt indessen kein direkter experimenteller Beweis vor. Diese Theorie erklärte in so einfacher, anscheinend selbstverständlicher Weise den Mechanismus bei umkehrbaren Reaktionen, daß sie bedenkenlos angenommen wurde. Wenn nun diese Annahme vom dynamischen Gleichgewicht richtig ist, dann müßte sie ihre Gültigkeit auch für umkehrbare intramolekulare Reaktionen haben.

Die eine derartige umkehrbare Reaktion darstellende Isomerisation des Iso- und tertiären Butylbromids bot uns, da die zur Verfügung stehende Methode zur quantitativen Bestimmung der relativen Mengen der beiden Bromide sehr scharf ist, eine vortreffliche Gelegenheit experimentell zu prüfen, inwieweit die obige Anschauung über den Mechanismus bei einem solchen Prozeß den Tatsachen entspricht. Der Gleichgewichtszustand ist nach den von uns angestellten Versuchen bei Temperaturen von 140—265° erreicht, wenn etwa 74 Proz. tertiäres und 26 Proz. Isobutylbromid gebildet sind. Die Schnelligkeit, mit der sich dieses Gleichgewicht einstellen sollte, müßte nun nach der allgemeinen Anschauung vom dynamischen Gleichgewicht in der Nähe des Gleichgewichtszustandes in der Richtung vom Isobutylbromid zum tertiären Derivat annähernd dreimal so groß sein als in der umgekehrten Richtung, gemäß den im Gleichgewicht vorhandenen Mengenverhältnissen der beiden Bromide unter diesen Bedingungen. Die Geschwindigkeitswerte jedoch, die wir bei diesen beiden entgegengesetzten Prozessen erhielten, stehen in direktem Widerspruch zu dieser Annahme. Das Isobutylbromid lagert sich schon nach 15 stündigem Erhitzen im flüssigen Zustande bei 140° zu

74 Proz. in das tertiäre Derivat um, während die umgekehrte Reaktion beim Erhitzen unter genau denselben Verhältnissen überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Bei  $184^{\circ}$  geht die Umlagerung zwar in beiden Richtungen vor sich, jedoch stehen auch bei dieser Temperatur die Geschwindigkeitswerte der beiden Prozesse in keinem Verhältnis zu den im Gleichgewicht vorhandenen Mengenverhältnissen. Isobutylbromid erreicht beim Erhitzen auf diese Temperatur schon nach etwa 2—3 Stunden die Grenze der Umlagerung, während beim umgekehrten Prozeß unter genau denselben Bedingungen nur etwa 1—2 Proz. isomerisiert werden. Auf Grund dieser beiden Tatsachen, nämlich daß bei  $140^{\circ}$  die Isomerisation nur in der Richtung vom Isoderivat zum tertiären nachgewiesen werden konnte, und daß bei  $184^{\circ}$  die Umlagerung von tertiärem Butylbromid mit viel größerer Trägheit erfolgt als der umgekehrte Prozeß, sollte man erwarten, daß das Isobutylbromid beim Erhitzen auf diese Temperaturen zu nahezu 100 Proz. sich isomerisieren sollte, in Übereinstimmung mit der Annahme, daß der Gleichgewichtszustand durch die Geschwindigkeitskonstante der beiden umgekehrten Reaktionen bedingt wird. Hiermit stehen jedoch unsere Resultate in direktem Widerspruch, denn beim Erhitzen des Isobutylbromids wurden in keinem Fall wesentlich mehr als 74 Proz. tertiäres Butylbromid erhalten, sowohl bei  $140^{\circ}$  als auch bei  $265^{\circ}$ .

Man könnte nun annehmen, daß das beim Erhitzen des Isobutylbromids gebildete tertiäre Derivat im *status nascens* reicher an freier Energie ist als das molekulare Bromid und daß es in diesem Zustand sich leichter in Isobutylbromid umwandelt als im molekularen Zustand. Wenn diese letztere Annahme richtig ist, dann muß beim Erhitzen eines Gemisches von 74 Proz. tertiärem und 26 Proz. Isobutylbromid auf  $140^{\circ}$ , bei welcher Temperatur sich das tertiäre Bromid nicht isomerisiert, die Menge des letzteren in dem Gemisch zunehmen, da ja

in diesem Falle kein tertiäres Butylbromid im *status nascens* vorhanden ist. Unsere diesbezüglichen Versuche stehen jedoch mit einer solchen Annahme im völligen Widerspruch. Die Zusammensetzung des Gemisches ändert sich im flüssigen Zustand bei  $110^{\circ}$  und  $140^{\circ}$  sowohl nach kurzem als auch nach längerem Erhitzen nicht nachweisbar. Aus dieser Tatsache, daß die Zusammensetzung eines Gemisches von 74 Proz. tertiärem und 26 Proz. Isobutylbromid bei einer Temperatur, bei welcher sich das tertiäre Derivat allein oder im Gemisch mit Isobutylbromid nicht umlagert, unverändert bleibt, erkennen wir, daß die Auffassung, das Gleichgewicht werde bedingt durch die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen, für den vorliegenden Fall unhaltbar ist.

Auch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen im flüssigen Zustand, wobei bis  $237^{\circ}$  erhitzt wurde, änderte sich die Zusammensetzung des obigen Gemisches nicht, während merkwürdigerweise bei letzterer Temperatur, wenn im Gaszustand erhitzt wurde, die Menge des tertiären Derivates zunahm. Diese Tatsache, die wahrscheinlich auf eine teilweise Dissoziation zurückzuführen ist, steht allerdings nicht im Einklang mit der Beobachtung, daß Isobutylbromid, unter denselben Bedingungen erhitzt, nicht mehr als 74 Proz. tertiäres Bromid bildet.

In den obigen Versuchen bei den Butylbromiden ist zum ersten Male die Frage des Verlaufs einer umkehrbaren organischen Umlagerung mit Rücksicht auf die Ursache des sich einstellenden Gleichgewichtszustandes experimentell untersucht worden, wobei die allgemeine Annahme, einen derartigen Prozeß als einen dynamischen vorzustellen, sich in diesem Falle als unhaltbar erwiesen hat.<sup>1)</sup> Nicht die Geschwindigkeitskonstanten bedingen das

---

<sup>1)</sup> Inwieweit die obigen Verhältnisse, die für die Butylbromide mit großer Sicherheit nachgewiesen werden konnten, auch bei anderen reversiblen Prozessen gültig sind, soll untersucht werden (A. M.).

Gleichgewicht, sondern dasselbe ist bestimmt durch die bloße Anwesenheit der beiden Bromide in dem Verhältnis von 74 Proz. tertiärem und 26 Proz. Isobutylbromid. Dieses Gemisch entspricht wahrscheinlich dem Maximum der Entropie unter den Versuchsbedingungen und wenn es vorhanden. bzw. gebildet ist, dann hört jede weitere chemische Änderung auf; das Gleichgewicht ist scheinbar ein statisches. Es ist allerdings denkbar, sich ein derartiges Gleichgewicht als statisch lediglich in bezug auf chemische Reaktionsfähigkeit vorzustellen, wobei es möglich ist, daß es dynamisch in bezug auf die Energieverhältnisse ist, indem man annehmen kann, daß ein ständiger Austausch von Energie zwischen den beiden isomeren Butylbromiden stattfindet.

### **Experimenteller Teil.**

#### **Bestimmung der Alkylbromide in isomeren Gemischen.**

Um die beim Erhitzen der Propyl-, Butyl- und Amylbromide erfolgenden Umlagerungen genau verfolgen zu können, wurden zunächst die dazu erforderlichen quantitativen Trennungsmethoden ausgearbeitet.

#### *Bestimmung von tertiärem Butylbromid neben Isobutylbromid.*

Eltekoff<sup>1)</sup> fand, daß tertiäres Butylbromid mit der 50 fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt, vollständig in Alkohol und Bromwasserstoff zerlegt wird, und es diente ihm dies zur quantitativen Bestimmung des tertiären neben dem Isobutylbromid, das bei dieser Behandlung nicht angegriffen wird. Ferner wies Dobbin<sup>2)</sup> nach, daß tertiäres Butyljodid beim Schütteln mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerlegt wird. Nach unseren Versuchen gibt das Isobutylbromid nach einstündigem kräftigen Ausschütteln mit Wasser keine Bromwasserstoffreaktion mit Silbernitrat, während das tertiäre Butylbromid schon nach 10 Minuten langem

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1244 (1885).

<sup>2)</sup> Journal of the chemical Society 1, 237 (1880).

Schütteln mit Wasser vollständig in Alkohol und Säure zerlegt wird, wie die zwei folgenden Versuche zeigen:

I.	0,1772 g	brauchten	12,875 cem	$\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> .
II.	0,1770 g	„	12,870 cem	$\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> .
	Ber. für		Gef.	
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br		I	II
	100		99,6	99,6

Bemerkt sei, daß bei allen Versuchen die Substanz mit mindestens der 50 fachen Menge Wasser etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde ausgeschüttelt wurde. Nach dem Filtrieren wurde mit  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> Lösung gegen  $\frac{n}{10}$ -NH<sub>4</sub>SCN titriert, wobei Eisennitrat als Indicator diente. Zur Kontrolle wurden zwei Mischungen von bekanntem Gehalt an Iso- und tertiärem Butylbromid analysiert.

I.	Mischung von 0,0904 g Isobutylbromid und 0,0980 g tertiärem Butylbromid brauchte 7,12 cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> .			
II.	Mischung von 0,1476 g Isobutylbromid und 0,0255 g tertiärem Butylbromid brauchte 1,85 cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub> .			
	Ber. für		Gef.	
	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br		I	II
	100		99,6	99,4

#### *Bestimmung von Isopropylbromid neben Propylbromid.*

Da wir durch Ausschütteln mit Wasser und Wasser-Alkoholgemischen eine quantitative Bestimmung von Isopropyl- neben dem Propylbromid nicht herbeiführen konnten, so versuchten wir es mit  $\frac{n}{10}$ -wäßriger Silbernitratlösung. Isopropylbromid wird davon nach 3stündigem Schütteln völlig zersetzt.

I.	0,0920 g	Isopropylbromid	brauchten	7,51 cem	$\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>
				(14,8) <sup>1)</sup>	
II.	0,0858 g	Isopropylbromid	brauchten	6,98 cem	$\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>
				(15,54).	

	Ber. für		Gef.	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br		I	II
	100		100,4	100,1

<sup>1)</sup> Die in Klammern angeführten Zahlen bedeuten die zum Versuch angewendeten cem  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Eine alkoholische Lösung von Silbernitrat ist nicht zu der Bestimmung verwendbar.



Das Propylbromid dagegen wird durch 3 stündiges Schütteln mit  $^{n/10}\text{-AgNO}_3$  nur wenig angegriffen, wie aus den beiden folgenden Versuchen hervorgeht.

I. 0,1437 g brauchten 0,32 ccm  $^{n/10}\text{-AgNO}_3$  (10,77).

II. 0,1755 g „ 0,41 ccm  $^{n/10}\text{-AgNO}_3$  (11,8).

Ber. für	Gef.	
$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	I	II
—	2,7	2,9

Der durchschnittliche Wert von 2,8 Proz. wurde bei den Umsetzungsversuchen in Rechnung gezogen. Zur Kontrolle wurde ein Gemisch der beiden Propylbromide von bekanntem Gehalt analysiert.

Gemisch von 0,1140 g Propylbromid und 0,1039 g Isopropylbromid erforderte 8,67 ccm  $^{n/10}\text{-AgNO}_3$  (17,28).

Ber. für Isopropylbromid	Gef.
47,68	47,44

Um zu sehen, ob die Zersetzung des Propylbromids durch wäßriges  $\text{AgNO}_3$  nicht etwa durch beigemengtes Isopropylbromid bedingt war, wurde Propylbromid 5 Stunden lang mit überschüssigem  $\text{AgNO}_3$  ausgeschüttelt und nach dem Auswaschen und Trocknen der Substanz wurde wieder der Grad der Zersetzung durch  $\text{AgNO}_3$  bestimmt:

0,1403 g erforderten 0,31 ccm  $^{n/10}\text{-AgNO}_3$  (11,27).

Mittelwert von 2 früheren Analysen	Gef.
2,8	2,7

Die Einwirkung von Silbernitrat auf das Propylbromid ist also nicht auf die Anwesenheit von Isopropylbromid zurückzuführen.

*Bestimmung der primären Isoamylbromide, des sekundären und tertiären Isoamylbromides in isomeren Gemischen.*

Das Verhalten der untersuchten Amylbromide gegen Wasser bzw.  $\text{AgNO}_3$  ist ganz analog den entsprechenden Butyl- und Propylverbindungen. Während das tertiäre Amylbromid schon durch Wasser in kurzer Zeit zerlegt wird, wird das sekundäre Isoamylbromid erst nach

längerem Behandeln mit  $\text{AgNO}_3$  zersetzt, die primären Isoamylbromide endlich sind wenig empfindlich gegen beide Behandlungsweisen. Auf diese Weise waren wir imstande, die Komponenten isomerer Isoamylbromidgemische quantitativ zu bestimmen. Die Genauigkeit der Methode wird durch die folgenden Versuche ersichtlich. Zunächst wurde das aktive, primäre Amylbromid<sup>1)</sup>, aus aktivem Alkohol (Kahlbaum) hergestellt, 3 Stunden mit Silbernitratlösung geschüttelt.

0,2095 g brauchten 0,185 ccm  $\frac{n}{10}$ - $\text{AgNO}_3$  (10,57).

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	Gef.
—	1,3

Die Zersetzung ist also in diesem Falle noch unbedeutender als beim normalen Propylbromid. Durch Ausschütteln mit Wasser wird dieses primäre Amylbromid auch nach 2 Stunden nicht nachweisbar zerlegt.

Das tertiäre Amylbromid wird ebenso wie das entsprechende Butylbromid leicht durch Wasser zersetzt.

I. 0,1212 g 10 Minuten mit 50 facher Menge Wasser gesch. brauchten 7,89 ccm  $\frac{n}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .

II. 0,0744 g 30 Minuten mit 50 facher Menge Wasser gesch. brauchten 4,93 ccm  $\frac{n}{10}$ - $\text{AgNO}_3$ .

Ber. für	Gef.	
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	I	II
100	98,3	100,1

Die Zersetzung geht nach diesen Resultaten etwas langsamer vonstatten als beim tertiären Butylbromid, und es war deshalb bei den Umsetzungsversuchen nötig, mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde zu schütteln.

Die Zersetzbarkeit des sekundären Isoamylbromids durch Wasser bzw.  $\text{AgNO}_3$  konnten wir nur durch indirekte Analysen bestimmen, da das vorhandene Präparat nahezu zur Hälfte aus tertiärem Amylbromid bestand, wie die folgenden Analysen zeigen:

---

<sup>1)</sup> Das Präparat bestand aus einem Gemisch von viel aktivem und wenig inaktivem primären Isoamylbromid.

I. 0,1104 g erforderten nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Schütteln 3,48 cem  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

II. 0,0918 g erforderten nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Schütteln 2,907 cem  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> Br 100	Gef.	
	I	II
	47,6	47,8

Die Übereinstimmung dieser beiden Werte zeigt, daß die Zersetzung nicht von einer langsamen Zerlegung des sekundären Amylbromids herrührt, denn dann sollte durch das längere Ausschütteln im 2. Versuche ein höherer Wert gefunden werden.

Behandelt man jedoch dieses Gemisch von sekundärem und tertiärem Isoamylbromid mit AgNO<sub>3</sub>, so wird die Zersetzung vollständig.

I. 0,1508 g erforderten nach 1 stündigem Schütteln 8,892 cem  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (16,39).

II. 0,1301 g erforderten nach 3 stündigem Schütteln 8,639 cem  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (14,8).

Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> Br 100	Gef.	
	I	II
	89,1	100,3

Die Zerlegung geht also langsam vor sich entsprechend der des Isopropylbromids. Auf jeden Fall können wir aus den beim Ausschütteln mit Wasser einerseits und AgNO<sub>3</sub> andererseits erhaltenen Resultaten schließen, daß das Präparat aus 52 Proz. sekundärem und 48 Proz. tertiärem Amylbromid bestand.

## Darstellung der Alkylbromide.

### Propylbromid.

Es wurde nach Norris<sup>1)</sup> hergestellt, indem Propylalkohol mit der dreifachen Menge Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) langsam destilliert wurde. Das übergehende Bromid wurde nach der Trennung im Scheidetrichter durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser,

<sup>1)</sup> Am. chem. Journ. 38, 640 (1907).

Trocknen über  $P_2O_5$  und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Es siedete konstant bei  $71,8^\circ$  (korr.)

*Isopropylbromid.*

a) Dasselbe wurde aus dem entsprechenden Jodid durch Umsetzen mit Brom dargestellt nach der Vorschrift von R. Meyer.<sup>1)</sup> Nach der Reinigung durch Auswaschen mit Natronlauge und Wasser sowie Trocknen über  $P_2O_5$  wurde ein bei  $58,9^\circ$  siedendes Produkt erhalten.

b) Wir gingen vom Isopropylalkohol aus und führten denselben nach Norris in das Bromid über. 45 g Alkohol wurden mit 450 g HBr (1,49) langsam destilliert. Das durch Auswaschen mit Wasser, Trocknen über  $P_2O_5$  und Fraktionieren gereinigte Bromid siedete ebenso wie das auf die obige Weise dargestellte bei  $58,9^\circ$  (korr.). Die Reinheit des Präparates wurde durch die Behandlung desselben mit  $AgNO_3$  bestätigt (siehe Schüttelversuche).

*Isobutylbromid.*

a) Es wurde nach der Methode von Wurtz<sup>2)</sup> durch Einwirkung von gelbem Phosphor und Brom auf sehr sorgfältig gereinigten Isobutylalkohol dargestellt. Das im Destillat abgeschiedene Öl siedete zwischen  $70-110^\circ$ . In der zwischen  $80-93^\circ$  siedenden Hauptfraktion wurde die Menge des vorhandenen tertiären Butylbromides durch Ausschütteln mit Wasser bestimmt, nachdem durch festes  $K_2CO_3$  der anwesende freie Bromwasserstoff entfernt war.

I. 0,1737 g erforderten 0,15 ccm  $\frac{n}{10}$ - $AgNO_3$ .

II. 0,2364 g „ 0,15 ccm  $\frac{n}{10}$ - $AgNO_3$ .

Ber. für

$C_4H_9Br$

—

Gef.

I II

1,2 0,9

Um diese etwa 1 Proz. betragende Beimengung von tertiärem Butylbromid zu entfernen, wurde wiederholt

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2], **34** 105 (1886).

<sup>2)</sup> Diese Annalen **93**, 114 (1855).

mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Bromwasserstoffreaktion mehr gab. Nach dem Trocknen über  $P_2O_5$  und wiederholtem Fraktionieren siedete das Bromid konstant zwischen 91,2 bis 91,5° (korr.). Die Ausbeute war nicht gut, da 100 g Alkohol nur 51 g reines Bromid lieferten. Es liegt dies teils daran, daß bei der Reaktion höher siedende Produkte entstehen, woraus wir Diisobutylen und Triisobutylen durch Fraktionieren isolieren konnten; auch wurde ein Teil des Alkohols unverändert zurückerhalten.

b) Da die bei der eben besprochenen Darstellungsweise entstehenden Nebenprodukte schwer zu entfernen waren, wurde später die Methode von Linnemann<sup>1)</sup> angewendet, der Isobutylalkohol mit Bromwasserstoff sättigt und dann 10 Stunden auf 150° erhitzt. Da wir fanden, daß Isobutylalkohol bei 0° nur 1 Mol. Bromwasserstoff aufnimmt, so sättigten wir, um Bromwasserstoff im Überschuß zu haben, den Alkohol bei -15°, bei welcher Temperatur er ungefähr 2 Mol. HBr bindet. Bei dem darauffolgenden Erhitzen im geschlossenen Rohre zeigte sich, daß die Reaktion bei etwa 60° beginnt, indem sich zwei Schichten bilden. Nach 5 stündigem Erhitzen bei 75° wurde im Scheidetrichter getrennt. Die das Bromid enthaltende Schicht siedete zwischen 70—92°, enthielt also keine höher siedenden Bestandteile in nachweisbarer Menge. Um zu sehen, wieviel tertiäres Butylbromid bei der Reaktion entstanden war, wurden zwei Schüttelversuche mit Wasser gemacht.

I. 0,1993 g erforderten 1,53 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

II. 0,1713 g „ 1,25 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Br

—

Gef.

I	II
10,5	10,0

Die Menge des gebildeten tertiären Butylbromids beträgt also ungefähr 10 Proz., d. h. wesentlich mehr als nach der Wurtzschen Methode. Durch wiederholtes

<sup>1)</sup> Diese Annalen 162, 16 (1872)

langes Ausschütteln mit Wasser, Trocknen über  $P_2O_5$  und Fraktionieren wurde das Bromid gereinigt und siedete dann bei  $91,2-91,5^\circ$  (korr.). Um zu sehen, inwieweit Wasserzusatz den Verlauf der Reaktion beeinflusst, wurde eine Probe bei  $-15^\circ$  mit HBr gesättigten Isobutylalkohols zu 25 Proz. mit Wasser versetzt und dann im geschlossenen Rohr auf  $75^\circ$  erhitzt. Die Absonderung des Bromides ging in diesem Fall nur langsam vor sich, weshalb 10 Stunden erhitzt wurde, und aus dem zwischen  $70-110^\circ$  liegenden Siedepunkte des das Bromid enthaltenden Teiles konnte man sehen, daß sowohl tertiäres Butylbromid reichlich gebildet war, als auch, daß ein Teil des Isobutylalkohols ( $108^\circ$ ) unverändert geblieben war.

c) Endlich wurde das Isobutylbromid auch nach Norris dargestellt, indem Isobutylalkohol langsam mit Bromwasserstoffsäure (1,49) destilliert wurde. Das abgeschiedene Öl siedete zwischen  $70-92^\circ$  und wurde auf anwesendes tertiäres Butylbromid geprüft:

- I. 0,1666 g brauchten 1,34 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
 II. 0,1327 g „ 1,09 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für	Gef.	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	I	II
—	11,0	11,3

Die Menge des gebildeten tertiären Butylbromids ist also noch etwas größer als bei der Linnemannschen Darstellungsweise. Nach der Reinigung siedete das Isobutylbromid bei  $91,2-91,5^\circ$  (korr.).

### *Tertiäres Butylbromid.*

a) Konzentrierte Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,78) wurde im Überschuß zu tertiärem Butylalkohol bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Das abgeschiedene Bromid wurde durch dreimaliges vorsichtiges Auswaschen mit wenig Eiswasser gereinigt und siedete nach dem Trocknen über  $P_2O_5$  bei  $74^\circ$  (korr.).

b) Eine zweite Portion wurde nach Roozeboom<sup>1)</sup> hergestellt durch Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf Isobutylen (letzteres erhalten aus dem Jodid nach Butlerow<sup>2)</sup>) und siedete nach der Reinigung ebenfalls bei 74° (korr.). Die Reinheit dieses sowie des nach der vorhergehenden Methode dargestellten tertiären Butylbromids wurde durch die obigen Schüttelversuche I bzw. II bestätigt.

#### *Aktives Isoamylbromid.*

Aktiver Amylalkohol (Kahlbaum), größtenteils zwischen 128—129° siedend, wurde bei -15° mit Bromwasserstoff gesättigt. Im Gegensatz zum Isobutylalkohol, der unter diesen Bedingungen 2 Mol. addiert, nimmt aktiver Isoamylalkohol nur 1 Mol. auf. Nach 3stündigem Erhitzen auf 85° im geschlossenen Rohre wurde im Scheidetrichter getrennt. Eine Probe dieses Rohproduktes wurde durch Stehen über festem Kaliumcarbonat von anwesendem Bromwasserstoff befreit und dann mit Wasser ausgeschüttelt zur Bestimmung von etwa gebildetem tertiären Amylbromid. Das Waschwasser gab mit AgNO<sub>3</sub> nicht die geringste Trübung, woraus hervorgeht, daß bei dieser Darstellungsweise kein tertiäres Amylbromid in nachweisbarer Menge gebildet wird. Nach dem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Fraktionieren wurde ein zwischen 117,5—118,1° siedendes aktives Isoamylbromid erhalten.

#### *Inaktives, primäres Isoamylbromid.*

a) Zwischen 128—131° siedender Isoamylalkohol wurde nach Norris durch Destillieren mit Bromwasserstoffsäure (1,49) in die Bromide übergeführt. Nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Fraktionieren siedete das Produkt zwischen 120,5—120,8° (korr.). Aus dem konstanten Siedepunkt und vor allen Dingen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2396 (1881).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 13, 238 (1870).

aus der später angeführten Tatsache, daß dieses Amylbromid beim Erhitzen nicht in das tertiäre Bromid übergeht, wie es beim aktiven Isoamylbromid der Fall ist. müssen wir schließen, daß dieses Präparat nahezu ausschließlich aus inaktivem Bromid besteht.<sup>1)</sup>

b) Nach Brühl<sup>2)</sup> durch Erhitzen des mit Bromwasserstoff gesättigten Alkohols im geschlossenen Rohr. Es wurde bei  $-10^{\circ}$  gesättigt, bei welcher Temperatur 1 Mol. HBr addiert wird, und dann mehrere Stunden auf  $80^{\circ}$  erhitzt. Auch bei dieser Darstellungsweise siedet die Hauptfraktion des erhaltenen Bromides zwischen  $120,5 - 120,8^{\circ}$  (korr.) und liefert nach den späteren Umsetzungsversuchen beim Erhitzen nicht das tertiäre Bromid.

### *Tertiäres Amylbromid.*

Sorgfältig gereinigter tertiärer Amylalkohol wurde mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,78) versetzt. Das abgeschiedene Bromid wurde durch vorsichtiges Auswaschen mit wenig Eiswasser, Trocknen über  $P_2O_5$  und Fraktionieren gereinigt und siedete dann bei  $108-108,5^{\circ}$ . Es ist ungefähr 99 prozentig, wie beim Ausschütteln mit Wasser gefunden wurde.

### *Sekundäres Isoamylbromid, $(CH_3)_2:CH.CHBr.CH_3$ .*

a) Zur Darstellung dieses Bromids gingen wir vom Isoamylalkohol aus, verwandelten denselben in das Jodid nach Malbot<sup>3)</sup> durch Einwirkung von rotem Phosphor und Jod auf den Alkohol und stellten daraus nach Butlerow<sup>4)</sup> durch Behandeln mit alkoholischem Kali

---

<sup>1)</sup> Nach später zu veröffentlichenden Versuchen liefert der aktive Isoamylalkohol nach Norris aktives Bromid. Demnach bestand der zu obigen Versuchen angewandte Isoamylalkohol wahrscheinlich nur, oder zum allergrößten Teile, aus inaktivem Alkohol.

(A. M.)

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 479 (1901).

<sup>3)</sup> Bull. de la Société chimique **1889**, I, 604.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Chem. **13**, 238 (1870).



das Amylen dar. Dieses Amylen, das aus einem Gemisch von Methyläthyläthylen:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  und Isopropyläthylen:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{CH}_2$  besteht, wurde nach Wischnegradsky<sup>1)</sup> mit Bromwasserstoff bei  $-15^\circ$  behandelt, wodurch das erstere der beiden Amylene in das tertiäre Bromid übergeführt wird. Das durch Destillation hiervon getrennte und bei  $20-25^\circ$  siedende Isopropyläthylen wurde nun mit einem Überschuß von konzentrierter Bromwasserstoffsäure (1,78) auf  $35^\circ$  erhitzt. Auffallenderweise bestand jedoch das entstandene Bromid zum großen Teil aus tertiärem Bromid, wie aus dem Siedepunkt ( $101-115^\circ$ ), sowie aus der Beobachtung, daß es von Wasser teilweise zersetzt wurde, hervorging. In Anbetracht der geringen Ausbeute gelang es nicht, das sekundäre Isoamylbromid rein darzustellen.

b) Als bester Weg zur Reindarstellung dieses Körpers erschien es uns, von dem bei der Behandlung des Isoamyljodids mit alkoholischem KOH als Nebenprodukt erhaltenen Isoamyläthyläther:  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  auszugehen. Derselbe wurde durch mehrmaliges Sättigen mit HJ und nachheriges Erwärmen am Rückflußkühler in das Jodid übergeführt ( $147^\circ$  korr.) und daraus durch Einwirkung von alkoholischem KOH nach Butlerow das Isopropyläthylen erhalten; es siedete nach dem Fraktionieren zwischen  $21-24^\circ$ , also etwas höher als von Wischnegradsky angegeben ( $21,5^\circ$ ). Um dasselbe von etwa beigemengtem Methyläthyläthylen zu befreien, wurde es nach Wischnegradskys Vorschrift mit Schwefelsäure, aus gleichem Volumen konzentrierter Säure und Wasser hergestellt, in einer Kältemischung 40 Minuten unter wiederholtem Schütteln behandelt. Das so gereinigte Isopropyläthylen wurde mit einem großen Überschuß von konzentrierter Bromwasserstoffsäure (1,78) im

<sup>1)</sup> Diese Annalen 190, 357 (1878).

geschlossenen Rohre bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde lang geschüttelt. Die Addition ist, wie aus der beim Öffnen des Rohres konstatierten Abwesenheit von Amylen hervorgeht, vollständig. Aus dem zwischen 108—115° siedenden Rohprodukt wurde als Hauptfraktion ein zwischen 112—113° übergehendes Präparat erhalten. Es bestand, wie aus den oben angeführten Schüttelversuchen mit Wasser und Silbernitrat hervorging, aus 52 Proz. sekundärem und 48 Proz. tertiärem Isoamylbromid<sup>1)</sup>.

### Dampfdichtebestimmungen.

a) Nach Blackman im Anilindampf (184°).

Die Einrichtung und Handhabung des Blackman'schen Apparates war im wesentlichen die von ihm<sup>2)</sup> angegebene. Die Erhitzung erfolgte indes vom Boden aus, indem die kondensierten Dämpfe in das Siedegefaß zurückflossen; eine Quecksilberschicht schützte den Kork gegen die heißen Anilindämpfe. Indem wir die Größe des Hofmannschen Gefäßchens so wählten, daß es den Druckschlauch nicht passieren konnte, gelang es in den meisten Fällen die Luft vollständig durch diesen entweichen zu lassen. Die Bestimmungen sind genau.

### Propylbromid.

Konowalow<sup>3)</sup> fand, daß sowohl das normale, als auch das Isopropylbromid bei Abwesenheit von Katalysatoren bei 210° nicht dissoziieren, was durch die folgenden Bestimmungen bestätigt wird, die im Anilindampf (184°) ausgeführt wurden.

---

<sup>1)</sup> Nach später mitzuteilenden Versuchen liefert reines Isopropyläthylen bei der Addition an HBr ein solches Gemisch. Reines sekundäres Isoamylbromid ist nur durch Ausschütteln dieses Gemisches mit Wasser zu gewinnen und ist ein ziemlich beständiger Körper. (A. M.)

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 41, 881 (1908).

<sup>3)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2830 (1885).

	I	II
Glasart . . . . .	Jenaer Glas	Böhm. Glas
Substanz . . . . .	0,0540 g	0,0542 g
Barometer . . . . .	758,9 mm	769 mm
Gasvolumen . . . . .	16,9 ccm	16,6 ccm
Gefundene Dichte . .	59,8	60,3
Berechnete Dichte . .	61,5	—

*Isopropylbromid.*

	I	II
Glasart . . . . .	Jenaer Glas	Böhm. Glas
Substanz . . . . .	0,0523 g	0,0522 g
Barometer . . . . .	764 mm	758,9 mm
Gasvolumen . . . . .	16,35 ccm	16,22 ccm
Gefundene Dichte . .	59,3	60,2
Berechnete Dichte . .	61,5	—

Das beobachtete Volumen stellte sich sowohl beim Propyl- als auch beim Isopropylbromid nach wenigen Minuten ein und zeigte in beiden Fällen auch nach 1 stündigem Erhitzen keine Veränderung.

*Tertiäres Butylbromid.*

Konowalow<sup>1)</sup> fand bei den Dampfdichtebestimmungen des tertiären Amylchlorids und des tertiären Butylchlorids, daß die Glaswandungen der Meßrohre einen Einfluß auf die Dissoziation ausüben, indem Rohre von verschiedenem Glase voneinander abweichende Resultate lieferten. Um diese Konowalowschen Beobachtungen auf ihre Richtigkeit beim tertiären Butylbromid zu prüfen, wurde die Dampfdichte des tertiären Butylbromids in Rohren aus verschiedenem Glas bestimmt; dieselben waren vorher mit Wasser und Alkohol sorgfältig gereinigt worden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2822 (1885).

	I	II	III	IV	V
Glasart . . . . .	Jenaer Glas		Böhm. Glas		
Substanz . . . . .	0,0965 g	0,088 g	0,0996 g	0,088 g	0,088 g
Barometer . . . . .	770,1 mm	759,4 mm	758,5 mm	756,6 mm	758,3 mm
Gasvolumen . . . . .	33,85 ccm	32,5 ccm	35,8 ccm	32,3 ccm	32,2 ccm
Luftvolumen <sup>1)</sup> . . . . .	—	—	—	0,4 ccm	—
Gefundene Dichte . . . . .	52,6	50,6	52,1	51,1	51,2
Berechnete Dichte . . . . .	68,5	—	—	—	—
	VI	VII	VIII	IX	
Glasart . . . . .	Böhm. Glas, älter als 20 Jahre		Leicht schmelzb. Glas		
Substanz . . . . .	0,088 g	0,0503 g	0,0967 g	0,0882 g	
Barometer . . . . .	759,6 mm	769,1 mm	760,2 mm	762,8 mm	
Gasvolumen . . . . .	32,7 ccm	17,6 ccm	35,1 ccm	32,6 ccm	
Luftvolumen <sup>1)</sup> . . . . .	0,1 ccm	1,1 ccm	1,3 ccm	0,3 ccm	
Gefundene Dichte . . . . .	50,3	52,8	51,5	50,4	
Berechnete Dichte . . . . .	68,5	—	—	—	

Die Vergasung der Substanz bis zur Volumkonstanz verlief in 2 Phasen. Die erste, nach ganz kurzer Zeit, etwa 2—3 Minuten, sich einstellende entsprach ungefähr dem Volumen des undissoziierten Bromids, der darauf folgende Dissoziationsprozeß nahm dann annähernd  $\frac{1}{2}$  Stunde in Anspruch, worauf bei weiterem Erhitzen keine Volumenveränderung mehr eintrat. Die erhaltenen Werte weichen, trotzdem Rohre aus verschiedenem Glas angewendet wurden, nicht erheblich voneinander ab; die Dissoziation beträgt bei allen Bestimmungen etwa 50 Proz. Da wir glaubten, daß vielleicht die Glaswände durch eine chemische Einwirkung verändert und dann die Dissoziation begünstigen oder verlangsamten würden, so waren im Versuch 2 und 5 die Rohre noch mit Wasserdampf einige Stunden ausgedünstet worden, bei Versuch 3 war das Rohr vorher 1 Stunde der Wirkung kalter konzentrierter Salpetersäure ausgesetzt worden, doch sind, wie

<sup>1)</sup> Bei einigen Versuchen gelang es nicht die Luft gänzlich auszuschließen.

die erhaltenen Werte zeigen, beide Behandlungsweisen ohne Einfluß auf die Dissoziation.

*Isobutylbromid.*

Die Dampfdichte desselben ist normal, wie die beiden folgenden Bestimmungen zeigen:

	I	II
Glasart . . . . .	Jenaer Glas	Böhm. Glas
Substanz . . . . .	0,0551 g	0,1003 g
Barometer . . . . .	761 mm	771,4 mm
Gasvolumen . . . . .	15,2 ccm	27,3 ccm
Luftvolumen . . . . .	—	0,5 ccm
Gefundene Dichte . . .	67,6	67,6
Berechnete Dichte . . .	68,5	—

Bei beiden Versuchen waren die Meßrohre aus schwer schmelzbarem Glas, und es war ohne Einfluß, ob dazu Jenaer oder Böhmisches Glas verwendet wurde. Das Volumen stellte sich nach 3—5 Minuten ein und blieb dann auch nach 1stündigem Erhitzen völlig konstant. Um zu sehen, inwieweit Druckerhöhung bzw. Druckerniedrigung die Dissoziation beeinflußt, wurde beim ersten Versuch das Gas, nachdem es bei gewöhnlichem Druck während 1stündigem Erhitzen keine Volumenveränderung gezeigt hatte, 15 Minuten lang unter 1200 mm Druck erhitzt. Wieder auf gewöhnlichen Druck gebracht, stellte sich das zuerst beobachtete Volumen sofort ein; dasselbe war auch der Fall, nachdem das Gas 15 Minuten lang unter vermindertem Druck (370 mm) erhitzt worden war.

b) Nach V. Meyer im Anilindampf (184°).

Als Absperrflüssigkeit war in den Fällen, in denen bei Gegenwart trockner Luft gearbeitet wurde, Schwefelsäure (spez. Gew. 1,4), in den übrigen Fällen Wasser benutzt worden. Die Substanz bzw. die angewendeten Katalysatoren wurden durch einen Mahlmannschen Glashahn mit weiter Öffnung eingeführt.

*Tertiäres Butylbromid.*

Um den Einfluß der Glaswandungen und verschiedener von Konowalow als Katalysatoren bezeichneten Körper auf die Dissoziation des tertiären Butylbromids zu konstatieren, wurden die folgenden Bestimmungen gemacht:

	I	II	III	IV	V
Substanz . . . .	0,0518 g	0,0864 g	0,0853 g	0,0490 g	0,1246 g
Temperatur . . .	24,5°	28,9°	27,8°	24°	23,8°
Druck . . . . .	753,2 mm	761,5 mm	762,4 mm	765,2 mm	775,6 mm
Gasvolumen . . .	12,5 ccm	19,4 ccm	18,8 ccm	10,2 ccm	25,6 ccm
Gefundene Dichte .	50,9	54,9	55,6	57,9	57,9
Berechnete Dichte .	68,5	—	—	—	—

	VI	VII	VIII	IX
Substanz . . . .	0,0588 g	0,0733 g	0,0970 g	0,1001 g
Temperatur . . .	24,5°	25,5°	24,8°	21°
Druck . . . . .	761,8 mm	776,8 mm	764,9 mm	777 mm
Gasvolumen . . .	13,2 ccm	16,45 ccm	23,1 ccm	20,9 ccm
Gefundene Dichte .	54	53,2	50,8	56,3
Berechnete Dichte .	68,5	—	—	—

Die bei diesen Bestimmungen angewendeten Katalysatoren, sowie die näheren Bedingungen der Versuche sind aus der nebenstehenden Tafel erkenntlich.

Das Glaspulver bestand aus schwer schmelzbarem Glase und war fein gepulvert. Asbest und Sand waren durch längeres Behandeln mit kochender Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und starkes Glühen gereinigt worden. Die Bestimmungen stimmen zwar wegen der Ungenauigkeit der Methode nicht sehr gut überein, doch läßt sich aus ihnen deutlich ersehen, daß die Konowalowschen Katalysatoren, ebenso wie auch die Glaswände ohne Einfluß sind. Es ist ferner gleichgültig, ob wir den Apparat mit trockner oder feuchter Luft füllen, ob wir die Substanz im Hofmannschen Gefäß mit seiner geschliffenen Fläche hineinbringen oder ob wir statt dessen Kügelchen anwenden. Asbest ist sowohl als Unterlage, als beim

	Glasart	Substanz wird ein- geführt im	Apparat ist gefüllt mit	Anwesende Kataly- satoren	Gefundene Dampfdichte
I	Böhm. Glas	Hofmanns Gefäß	trockner Luft	Asbest als Unterlage	50,9
II	"	"	feuchter Luft	—	54,9
III	"	Kügelchen	"	Asbest als Unterlage	55,6
IV	"	"	trockner Luft	Glaspulver als Unterlage	57,9
V	"	"	"	Asbest und Sand hineingeworfen	57,9
VI	"	"	"	"	54
VII	"	"	"	Quecksilber hineingeworfen	53,2
VIII	leicht schmelzb. Glas	"	"	"	50,8
IX	"	Hofmanns Gefäß	"	Glaspulver hineingeworfen	56,3

Hineinwerfen wirkungslos, ebenso Sand, wenn hinein-  
geworfen. Veränderungen treten nur dann auf, wenn  
chemische Reaktionen möglich sind. So bilden sich beim  
Hineinwerfen von Quecksilber kleine, schön reflektierende  
Krystalle. Dieselben bilden sich in dem Gasraum und  
setzen sich dann nach einiger Zeit als ein feines Pulver  
auf dem Boden des Gefäßes nieder. Die beim Hinein-  
werfen von Glaspulver beobachtete Volumenkontraktion  
andererseits ist wohl auf eine Einwirkung des dissoziierten  
Bromwasserstoffes auf das Alkali der Glasoberfläche  
zurückzuführen. Bemerkt sei noch, daß auch hier, ebenso  
wie im Blackmanschen Apparat, die Vergasung in  
2 Phasen erfolgte und das Volumen nach etwa 35 Minuten  
langem Erhitzen konstant war.

#### *Isobutylbromid.*

Dieselbe Unempfindlichkeit gegen Katalysatoren  
finden wir auch beim Isobutylbromid, nur mit dem Unter-  
schiede, daß in diesem Fall Quecksilber und Glaspulver

ohne chemische Wirkung auf das Gas sind, wohl deshalb, da dasselbe nicht in beträchtlichem Maße dissoziiert ist.

	I	II	III	IV	V
Substanz . . . .	0,0641 g	0,0400 g	0,0510 g	0,0508 g	0,1121 g
Temperatur . . . .	20°	20°	25,3°	23°	18,8°
Druck . . . . .	758 mm	761,5 mm	760,5 mm	769,2 mm	769 mm
Gasvolumen . . . .	11,5 ccm	7,4 ccm	9,42 ccm	9,39 ccm	20,52 ccm
Gefundene Dichte . .	66,9	64,6	66	64,7	64,4
Berechnete Dichte . .	68,5	—	—	—	—

Auch hier wurden verschiedene Bedingungen gewählt, wie aus der folgenden Tafel ersichtlich ist.

	Glasart	Substanz wurde eingeführt im	Apparat ist gefüllt mit	Angewendete Katalysatoren	Gefundene Dampfdichte
I	{ leicht schmelzbares Glas	Hofm. Gefäß	feuchter Luft	{ Sand, Asbest, Glaspulver, Quecksilber hineingeworfen	66,9
II		„	„		64,6
III	Böhm. Glas	„	trockner Luft	Glaspulver als Unterlage	66
IV	„	Kügelchen	„	Asbest als Unterlage	64,7
V	„	Hofm. Gefäß	„	„	64,4

Das Volumen war nach etwa 5 Minuten konstant und änderte sich dann auch nach 1 stündigem Erhitzen nicht.

### Umsetzungsversuche bei den Alkylbromiden.

#### a) Im flüssigen Zustand.

Das Füllen der an einer Seite zu einer Kapillare ausgezogenen Glasgefäße geschah entweder durch Erhitzen derselben und Aufsteigenlassen der Flüssigkeit beim Erkalten, oder die Flüssigkeit wurde durch eine in eine sehr feine Kapillare auslaufende Pipette eingeführt. Während des Erhitzens waren die Gefäße mit einem



Drahtnetz umgeben, da Explosionen bei reichlich gefüllten und auf hohe Temperatur erhitzten Gefäßen nicht selten waren. Die Kapillaren waren während des Erhitzens nach oben gerichtet. Die Erhitzung wurde meistens in Glaskolben ausgeführt, wobei die Erwärmung der Substanz von unten begann und ein kurzes Aufsieden derselben im Gefäß erfolgte. Um dieses Aufschäumen, das allerdings, wie einige Versuche ergaben, ohne wesentlichen Einfluß auf den Betrag der Umsetzung ist, zu vermeiden, wurde zu einigen Versuchen ein Apparat benutzt, bei dem der Dampf von oben zuströmte.

### Umlagerung des Isobutylbromids in tertiäres Butylbromid.

*Im Benzoldampf (80°).*

Um zu sehen, bei welcher Temperatur die Umlagerung vom Iso- in das tertiäre Butylbromid anfängt, wurden einige zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllte Kügelchen im Benzoldampf lange Zeit erhitzt:

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}^{\circ}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
100 Stunden	0,1578 g	—	—
200 „	0,1679	0,12 ccm	0,99 Proz.
300 „	0,2030	0,08	0,54

Aus der Tatsache, daß die geringe erst nach 200 stündigem Erhitzen nachweisbare Menge HBr nach 300 stündigem Erhitzen nicht zunimmt, müssen wir schließen, daß dieselbe von einer geringen Zersetzung herrührt.

*Beim Siedepunkt (91,2—91,5°).*

Da die Vermutung nahe lag, daß die Umlagerung beim Siedepunkt beginnt, wurde eine Probe 50 Stunden lang am Rückflußkühler unter Atmosphärendruck gekocht. Beim nachherigen Ausschütteln mit Wasser ließ sich jedoch nicht die geringste Menge tertiären Butylbromids nachweisen.

*Im Dampfe eines Gemisches von Benzol und Toluol (92—95°).*

Bei dieser Temperatur, also unmittelbar oberhalb des Siedepunktes, beginnt die Umlagerung, geht jedoch nur sehr langsam vor sich. Die Kügelchen waren zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	cem $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
10 Stunden	0,1788 g	0,12 cem	0,92 Proz.
30 „	0,1429	0,31	2,97

*Im Toluoldampf (110°).*

Die Umlagerung ist hier nach verhältnismäßig kurzer Zeit schon ganz bedeutend. Da die unter gleichen Erhitzungsbedingungen ausgeführten Versuche, wobei auch das Verhältnis des Gasraumes zu der Flüssigkeit das gleiche war, anfänglich wenig übereinstimmende Resultate lieferten, so untersuchten wir, inwieweit die Größe der Flüssigkeitsoberfläche bzw. das Verhältnis derselben zu der Flüssigkeitsmenge von Bedeutung auf die Schnelligkeit der Umlagerung ist. Daß diese Beeinflussung der Umlagerung durch die Größe der Oberfläche eine ganz bedeutende ist, zeigen die folgenden Versuche, wobei die Gefäße zur Hälfte mit Substanz gefüllt waren.

Durchmesser der Flüssigkeitsoberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	cem $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
1) { 2 mm	2 Stunden	0,1636 g	0,67 cem	5,6 Proz.
{ 6	2 „	0,2028	2,49	16,8
{ 2	25 „	0,1472	2,00	18,6
{ 6	25 „	0,1628	4,80	40,4

Die Erhitzungsgefäße wurden aus 2 mm bzw. 6 mm weiten leicht schmelzbaren Glasrohren hergestellt, die an der einen Seite zugeschmolzen, an der anderen Seite zu

<sup>1)</sup> Die Klammern bedeuten, daß die Gefäße zusammen erhitzt wurden.

einer Kapillare ausgezogen wurden; die weiten Gefäße hatten annähernd die Gestalt einer Kugel. Bei allen Versuchen, die länger als 8 Stunden dauerten, wurde mit Unterbrechung erhitzt, da während der Nacht die Erhitzung unterbrochen werden mußte.

Um die Grenze der Umlagerung bei dieser Temperatur zu finden, wurden die folgenden Bestimmungen gemacht, wobei Gefäße mit weitem Durchmesser (6 mm), die zur Hälfte gefüllt waren, angewendet wurden:

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
100 Stunden	0,1475 g	4,61 ccm	42,8 Proz.
150 „	0,1430	5,41	51,8
200 „	0,1685	7,86	59,9

Die Isomerisation scheint also selbst nach 200 stündigem Erhitzen noch nicht beendet zu sein, doch wurde in Anbetracht des zum Schluß außerordentlich langsamen Verlaufes der Umlagerung nicht versucht die Grenze zu erreichen.

#### *Im Xyloldampf (140°).*

Die Umwandlung geht bei dieser Temperatur bedeutend schneller vor sich und ist auch hier von der Größe der Oberfläche stark abhängig.

Durchmesser der Flüssigkeitsoberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
{ 2 mm 6	$\frac{1}{2}$ Stunde	0,2228 g	1,69 ccm	10,39 Proz.
	$\frac{1}{2}$ „	0,1601	3,65	31,24
{ 2 6	1 „	0,0903	1,05	15,93
	1 „	0,1243	4,9	54,02
{ 2 6	1 „	0,1302	1,39	14,63
	1 „	0,1225	5,01	56,04

Um die Ansicht Eltekoffs, wonach die Schnelligkeit der Umlagerung von dem über der Flüssigkeit be-

findlichen Raum im Gefäß abhängt, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. wurden die beiden folgenden Versuchspaare gemacht:

Verhältnis d. Flüssigk. zum Gefäßinhalt	Durchmesser der Flüssigkeits- oberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
{ 23 Proz.	3,5 mm	3 $\frac{1}{2}$ Stunde	0,1523 g	3,51 ccm	31,58 Proz.
{ 69	3,5	3 $\frac{1}{2}$ „	0,1703	3,78	30,42
{ 10	6	1 „	0,1458	5,64	53,01
{ 60	6	1 „	0,1890	7,46	54,09

Genau übereinstimmende Resultate lassen sich nur schwer erhalten, da während des Erhitzens zuweilen etwas Flüssigkeit in der Kapillare sich kondensiert, wodurch die Größe der Oberfläche und damit die Schnelligkeit der Umlagerung zunimmt. Immerhin läßt sich aus den Bestimmungen ersehen, daß der Gasraum keinen Einfluß auf die Umlagerung ausübt, im Gegensatz zu den Versuchen Eltekoffs, andererseits wird die Wirkung der Oberfläche aus einem Vergleich des ersten mit dem zweiten Versuchspaare deutlich.

Bei dieser Temperatur war es verhältnismäßig leicht, die Grenze der Umlagerung festzustellen. Die benutzten Kugeln waren zu  $\frac{1}{3}$  mit Flüssigkeit gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
15 Stunden	0,2017 g	10,86 ccm	73,78 Proz.
25 „	0,1899	10,05	72,52

Die Grenze ist also bei dieser Temperatur erreicht, wenn ungefähr 74 Proz. tertiäres und 26 Proz. Isobutylbromid gebildet sind.

*Im Aulindampf (184°).*

Zunächst wurden einige Versuche zur Bestätigung der bei 140° konstatierten Wirkungslosigkeit des Gas-

raumes über der Flüssigkeit gemacht, wobei Röhrchen von 3,5 mm Durchmesser angewendet wurden. Es wurde 1 Stunde erhitzt.<sup>1)</sup>

Verhältnis d. Flüssigkeit z. Gefäßinhalt	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
27,7 Proz.	0,1096 g	4,03 ccm	50,39 Proz.
58	0,0977	3,77	52,88
62	0,0858	3,13	49,99
63,5	0,1013	3,78	51,13

Eine Wirkung des Gasraumes ist also nicht nachweisbar, ebensowenig wie bei den nächsten Bestimmungen. Es wurde 1 Stunde erhitzt, der Durchmesser der Oberfläche betrug 1,8 mm.

Verhältnis d. Flüssigkeit zum Gefäßinhalt	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
43,5 Proz.	0,0962 g	1,70 ccm	24,22 Proz.
70,2	0,1086	2,14	27,00
71,3	0,0902	1,67	25,37

Die Wirkung der Oberfläche, die schon bei einem Vergleich der letzten beiden Versuchsreihen erkennbar ist, wird noch deutlicher, wenn wir die folgenden Bestimmungen miteinander vergleichen. Bei denselben wurde 1 Stunde erhitzt, die Röhrchen waren zur Hälfte mit Substanz gefüllt.

Durchmesser der Oberfläche	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
1 mm	0,1393 g	1,25 ccm	12,30 Proz.
1	0,1124	1,34	16,34
6	0,0851	3,95	63,60

<sup>1)</sup> Wir stellten auch einige Umlagerungsversuche mit einer Probe von Isobutylbromid an, die wir der Güte des Hrn. R. J. Brunel verdanken, und die aus mittelst des Isobutylurethans gereinigtem Isobutylalkohol gewonnen wurde: Die Resultate stimmten mit den an unserem Präparat erhaltenen überein.

Die gebildete Menge tertiären Butylbromids ist also in dem weiten Gefäß ungefähr viermal so groß als in den beiden engen.

Die Grenze der Umlagerung ist ungefähr dieselbe wie im Xyloldampf, nämlich wenn etwa 74 Proz. tertiäres Butylbromid gebildet sind. Die Erhitzungsgefäße waren bei 6 mm Durchmesser etwa zur Hälfte mit Substanz gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
16 Stunden	0,1531 g	8,13 ccm	72,77 Proz.
16 „	0,1490	7,99	73,48
35 „	0,1005	5,56	75,81

*Im Chinolindampf (235°).*

Trotz der verhältnismäßig schnellen Umlagerung bei dieser Temperatur ist die Oberflächenwirkung noch wahrnehmbar. In den folgenden Versuchen wurde bei halbgefüllten Gefäßen  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt.

Durchmesser der Flüssigkeitsoberfläche	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
{ 2 mm	0,1146 g	2,03 ccm	24,27 Proz.
{ 6	0,1026	4,90	65,44

Daß die Größe des Gasraumes über der Flüssigkeit auch bei dieser Temperatur ohne bedeutenden Einfluß auf die Schnelligkeit der Umlagerung ist, erkennen wir aus einem Vergleich des letzten Versuches mit dem folgenden unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführten, bei dem jedoch die Substanz nur etwa  $\frac{1}{10}$  des Gefäßvolumens einnahm.

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Butylbromid
0,1764 g	8,57 ccm	66,57 Proz.

Die Grenze der Umlagerung ist auch bei dieser Temperatur dieselbe als bei 140° und 184°. Das zu dem

Versuch benutzte Kügelchen war zu  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefüllt und wurde 5 Stunden erhitzt.

Substanz	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Butylbromid
0,0883 g	4,67 cem	72,47 Proz.

*Im Isoamylbenzoatdampf* (262°).

Um zu sehen, ob die Umlagerung auch bei dieser Temperatur dieselbe Grenze erreicht, wurden die folgenden Bestimmungen gemacht, wobei die Kügelchen zur Hälfte mit Substanz gefüllt waren.

Zeit der Erhitzung	Substanz	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Butylbromid
$\frac{1}{4}$ Stunde	0,1279 g	5,11 cem	54,75 Proz.
$\frac{1}{2}$ „	0,1339	5,82	59,56
1 „	0,1844	10,17	75,57
6 „	0,1320	7,18	74,54
14 „	0,1655	8,98	74,35

Trotzdem nach dem Erhitzen bei dieser Temperatur schon deutliche Zeichen von Zersetzung wahrnehmbar sind, indem die Substanz etwas trübe und dunkel gefärbt ist, sowie beim Öffnen der Kügelchen Gas unter Druck entweicht, so ist die Grenze der Umlagerung doch noch dieselbe als bei einer um 120° tiefer liegenden Temperatur.

#### Beständigkeit des Isobutylbromids beim Erhitzen auf 184° bzw. 265°.

Um den Nachweis zu liefern, daß das Isobutylbromid beim Erhitzen tatsächlich in tertiäres Bromid übergeht, und um andererseits zu bestimmen, in welchem Maße dabei Zersetzungsprodukte gebildet werden, wurde eine Probe im geschlossenen schwer schmelzbaren Rohre 6 Stunden im Anilindampf (184°) erhitzt. Daß der Endzustand nahezu erreicht war, zeigte folgende Analyse:

0,1743 g erforderten 9,06 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Grenze nach früheren Versuchen:	Gef.
ungefähr 74	71,23

Äußere Zeichen von Zersetzung waren nicht wahrnehmbar, und bei der Destillation ging alles zwischen 74° (Siedepunkt des tertiären Butylbromids) und 91,5° (Siedepunkt des Isobutylbromids) über.

Dieses offenbar ein Gemisch von tertiärem und Isobutylbromid enthaltende Destillat wurde nun unter gleichen Versuchsbedingungen im Lothar Meyerschen Luftbad 2 Stunden auf 265° erhitzt. Es ist jetzt deutliche Zersetzung wahrnehmbar, die sich vor allen Dingen an dem Entweichen von Bromwasserstoff beim Öffnen des Rohres erkennen läßt. Um die Menge desselben im Röhreninhalt zu bestimmen, wurde zunächst eine Probe desselben direkt mit Wasser ausgeschüttelt und titriert.

0,1982 g erforderten 10,87 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	Gef.
—	75,15

Um den freien Bromwasserstoff zu entfernen, wurde eine zweite Probe zunächst mit festem Kaliumcarbonat behandelt, darauf ausgeschüttelt und titriert:

0,2179 g erforderten 11,87 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	Gef.
—	74,65

Die Menge des in Freiheit gesetzten Bromwasserstoffes ist also nur gering, wie aus einem Vergleich der beiden Analysen hervorgeht. Daß auch keine anderen Zersetzungsprodukte in wesentlicher Menge gebildet wurden, wurde durch Destillation des Röhreninhaltes bewiesen. Zwischen 74° und 92° ging alles über bis auf eine Spur eines höher siedenden Farbstoffes, der im Fraktionierkolben zurückblieb.

#### b) Im Gaszustand.

Die Beobachtung, daß der über der Flüssigkeit vorhandene Gasraum ohne wesentlichen Einfluß auf die



Schnelligkeit der Umlagerung beim Isobutylbromid ist, wurde durch die folgenden Versuche bestätigt, wobei die Substanz vollständig im Gaszustand erhitzt wurde. Zu den Versuchen wurden Rohre aus böhmischem bzw. Jenaer Glas benutzt, deren Inhalt ungefähr dem Volumen der Substanz im Gaszustand bei der angewendeten Temperatur entsprach. Das Bromid befand sich in leicht zerbrechlichen Kügelchen, die nach dem Evakuieren und Zuschmelzen der Rohre zertrümmert wurden. Nach beendigem Erhitzen wurden die Spitzen der erkalteten Rohre abgebrochen, Wasser hineingebracht und dann nach dem Zuschmelzen geschüttelt. Die Genauigkeit der Methode wurde durch die folgenden Analysen bestimmt, bei denen die Rohre nicht erhitzt wurden. Nachdem zwei mit Isobutylbromid beschickte Rohre nach dem Ausschütteln mit Wasser mit Silbernitrat keine Trübung erzeugt hatten, wurden einige Kontrollversuche mit dem tertiären Butylbromid gemacht, wobei  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt wurde.

I. 0,1337 g erforderten 9,46 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
 II. 0,1109 g „ 7,89 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für	Gef.	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	I	II
100	96,96	97,49

Es entsteht also bei diesen Analysen ein mechanischer Verlust von etwa 3 Proz.

Zur Kontrolle wurden 2 Rohre mit einem Gemisch von 73 Proz. tertiärem und 27 Proz. Isobutylbromid beschickt und ohne vorheriges Erhitzen analysiert.

I. 0,1133 g erforderten 5,92 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
 II. 0,0850 g „ 4,41 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für	Gef.	
tert. Butylbromid	I	II
73	71,6	71,09

Diese Resultate bestätigen den oben konstatierten mechanischen Verlust von 2—3 Proz.

*Im Xyloldampf (140°).*

Nach 9 bzw. 14 stündigem Erhitzen konnte kein tertiäres Butylbromid nachgewiesen werden im Gegensatz zu den im flüssigen Zustand ausgeführten Versuchen, wobei nach Ablauf dieser Zeit schon 73 Proz. tertiäres Butylbromid gebildet, das heißt die Grenze der Umlagerung erreicht ist.

*Im Anilindampf (184°).*

Wie die folgenden Versuche zeigen, geht die Umlagerung bei dieser Temperatur zwar vor sich, erfolgt jedoch bedeutend langsamer als im flüssigen Zustand.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Butylbromid
2½ Stunden	0,0990 g	0,195 ccm	2,70 Proz.
6 „	0,1614	1,06	9,00
15 „	0,1236	3,95	43,79
65 „	0,0998	5,19	71,26

Die Grenze ist also im Gaszustand dieselbe als im flüssigen Zustand, wenn man den beim Öffnen und Ausschütteln der Rohre entstehenden mechanischen Verlust von 2—3 Proz. in Rechnung zieht.

*Im Chinolindampf (235°).*

Bei dieser Temperatur geht die Umlagerung bedeutend schneller vor sich als im Anilindampf.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Butylbromid
15 Stunden	0,1580 g	8,01 ccm	69,47 Proz.

*Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Um die Grenze der Umwandlung von Isobutylbromid in tertiäres Bromid im Gaszustand genau zu ermitteln, wurde längere Zeit erhitzt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Butylbromid
14 Stunden	0,1493 g	7,9 ccm	72,5 Proz.
25 „	0,1593	8,5	73,12

Die Grenze fällt also, wie schon im Anilindampf ermittelt wurde, mit der im flüssigen Zustand erreichten zusammen.

#### Umwandlung des tertiären Butylbromids in Isobutylbromid.

Während die Umwandlung von Iso- in tertiäres Butylbromid leicht vor sich geht, wie wir gesehen haben, findet der umgekehrte Prozeß viel schwieriger statt.

##### a) Im flüssigen Zustand.

##### *Im Toluoldampf (110°).*

Bei dieser Temperatur tritt auch nach längerem Erhitzen keine nennenswerte Umwandlung ein. Die Kügelchen waren etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
10 Stunden	0,1255 g	9,12 ccm	0,42 Proz.
10 „	0,1824	13,27	0,31

##### *Im Xyloldampf (140°).*

Während die Umwandlung von Iso- in tertiäres Butylbromid bei dieser Temperatur schon recht schnell vor sich geht, läßt sich auch nach längerem Erhitzen keine Rückverwandlung konstatieren.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
I 2 Stunden	0,1153 g	8,36 ccm	0,64 Proz.
II 13 „	0,1232	8,95	0,45
III 14 „	0,1571	11,41	0,48
IV 14 „	0,1498	10,85	0,75

Bei diesen Versuchen waren die Kügelchen zur Hälfte mit Substanz gefüllt. Um zu sehen, ob etwa die Größe des Gasraumes über der Flüssigkeit von Einfluß auf die Isomerisation ist, war zu Versuch II ein größeres Erhitzungsgefäß angewendet worden, wobei die Substanz nur etwa  $\frac{1}{10}$  des Gefäßvolumens einnahm. Doch auch unter diesen Bedingungen trat keine Umlagerung ein.

*Im Anilindampf (184°).*

Bei dieser Temperatur findet die Umwandlung zwar statt, geht jedoch nur langsam vor sich. Die Kügelchen waren zur Hälfte mit Substanz gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
11 Stunden	0,1363 g	9,60 ccm	3,49 Proz.
11 „	0,0908	6,38	3,72
20 „	0,1491	10,21	6,17
35 „	0,1317	8,93	7,09

Selbst nach 35 stündigem Erhitzen ist also die Grenze noch nicht annähernd erreicht.

*Im Chinolindampf (235°).*

Die folgenden Versuche zeigen einerseits, daß die Umwandlung des tertiären in Isobutylbromid bei dieser Temperatur recht schnell vor sich geht, andererseits daß sie unabhängig von der Größe der Oberfläche ist.

Durchmesser der Flüssigk.-Oberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
2 mm	10 Min.	0,1287 g	8,74 ccm	6,94 Proz.
6	10	0,1420	9,63	7,07
6	10	0,0738	4,97	7,72
2	30	0,1255	8,19	10,57
6	30	0,1076	7,00	10,85
6	30	0,0829	5,40	10,74

Bei diesen Versuchen waren die Gefäße zur Hälfte mit Substanz gefüllt, mit Ausnahme von Versuch III und VI, bei denen die Flüssigkeit nur etwa  $\frac{1}{10}$  des Gefäßinhaltes einnahm. Es ließ sich jedoch kein Einfluß des Gasraumes feststellen.

Die Grenze der Umlagerung wird bei dieser Temperatur nach verhältnismäßig kurzer Zeit erreicht, wie die folgenden Bestimmungen zeigen. Die Kügelchen waren zur Hälfte mit Substanz gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
5 Stunden	0,1030 g	5,9 ccm	21,51 Proz.
10 „	0,1184	6,54	24,3
20 „	0,1001	5,4	26,08

Die Grenze ist also erreicht, wenn etwa 26 Proz. Isobutylbromid gebildet ist, d. h. es entsteht dasselbe Gleichgewicht, zu dem wir ausgehend vom Isobutylbromid kommen, jedoch wird dasselbe in letzterem Falle schon bei niedriger Temperatur erreicht.

#### *Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Bei dieser Temperatur geht die Umwandlung des tertiären in das Isobutylbromid weit schneller vor sich und erreicht die Grenze schon nach 2 Stunden. Bei den folgenden Versuchen waren die Kügelchen zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
15 Minuten	0,1417 g	8,91 ccm	13,84 Proz.
30 „	0,1400	8,17	20,03
120 „	0,1378	7,41	26,31

#### **b) Im Gaszustand.**

Bei Isobutylbromid beobachteten wir, daß die Umlagerung desselben im Gaszustand viel langsamer vor sich geht als im flüssigen Zustand. Inwieweit diese Er-

scheinung auch für die Rückverwandlung des tertiären Butylbromids gültig ist, untersuchten wir in den folgenden Versuchen.

*Im Toluoldampf (110°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
7 Stunden	0,0878 g	6,27 ccm	2,14 Proz.
20 „	0,1135	8,09	2,33

*Im Xyloldampf (140°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
13 Stunden	0,1521 g	10,78 ccm	2,88 Proz

*Im Anilindampf (184°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isobutylbromid
3 Stunden	0,1096 g	7,74 ccm	3,23 Proz.

Da der durch die Methode bedingte mechanische Verlust etwa 2—3 Proz. beträgt, so erkennen wir aus den im Toluol-, Xylol- und Anilindampf gemachten Bestimmungen, daß das tertiäre Butylbromid bei diesen Temperaturen, wenn im Gaszustand erhitzt, nicht nachweisbar in das Isobutylbromid übergeht, während ja im flüssigen Zustand bei 184° eine langsame Umwandlung stattfindet.

**Verhalten eines Gemisches von 73 Proz. tertiärem und 27 Proz. Isobutylbromid beim Erhitzen.**

Nachdem wir sowohl vom Isobutylbromid als auch vom tertiären Butylbromid ausgehend denselben Gleichgewichtszustand erhalten hatten, schien es von Interesse, das Verhalten eines derartigen durch Abwiegen der beiden Bromide hergestellten Gemisches beim Erhitzen zu verfolgen. Um zunächst den genauen Gehalt an Iso-

und tertiärem Butylbromid in diesem Gemisch festzustellen, wurden einige Proben mit Wasser ausgeschüttelt und titriert.

I. 0,1153 g erforderten 6,02 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

II. 0,1447 g „ 7,63 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

III. 0,1248 g „ 6,64 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

	Ber. für	Gef.		
	tert. Butylbromid	I	II	III
	73,00	72,55	72,25	72,91

Das hergestellte Gemisch besteht also aus ungefähr 73 Tln. tertiärem Butylbromid und 27 Tln. Isobutylbromid. Dieses Verhältnis entspricht annähernd dem Gleichgewichtszustand, zu dem wir durch Erhitzen der Komponenten kommen.

#### a) Im flüssigen Zustand.

Zu den folgenden Versuchen wurden zur Hälfte mit Substanz gefüllte Kügelchen angewendet.

##### *Im Toluoldampf (110°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	tert. Butylbromid
30 Stunden	0,1509 g	8,01 ccm	72,75 Proz.

##### *Im Xyloldampf (140°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	tert. Butylbromid
3 Stunden	0,1957 g	10,37 ccm	72,61 Proz.
30 „	0,1960	10,31	72,08

##### *Im Anilindampf (184°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	tert. Butylbromid
$\frac{1}{4}$ Stunde	0,2007 g	10,64 ccm	72,64 Proz.
2 Stunden	0,1349	7,15	72,63
2 „	0,1687	8,96	72,78
12 „	0,1162	6,19	73,00

*Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n'_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	tert. Butylbromid
5 Stunden	0,1099 g	5,83 ccm	72,69 Proz.
15 „	0,1489	7,84	72,15

Aus den letzten Versuchsreihen ersehen wir also, daß ein Gemisch von ungefähr 73 Proz. tertiärem und 27 Proz. Isobutylbromid sich beim Erhitzen in flüssigem Zustand bis 237° nicht verändert.

**b) Im Gaszustand.**

Ganz anders ist jedoch das Verhalten eines derartigen Gemisches beim Erhitzen im Gaszustand bei höherer Temperatur.

*Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n'_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	tert. Butylbromid
5 Stunden	0,1238 g	7,63 ccm	84,79 Proz.
7 „	0,1305	8,21	86,21
10 „	0,1174	7,53	87,89
15 „	0,1070	6,86	87,85

Nach diesen Resultaten verändert sich die Zusammensetzung eines Gemisches von 73 Proz. tertiärem und 27 Proz. Isobutylbromid, wenn im Gaszustand bei 237° erhitzt. Es steht diese Beobachtung in Widerspruch zu den beim Erhitzen im flüssigen Zustand erhaltenen Resultaten, nach denen ein derartiges Gemisch selbst nach langem Erhitzen bei 237° sich nicht verändert und vor allen Dingen zu den beim Erhitzen des Isobutylbromids im Gaszustand erhaltenen Resultaten; nach unseren Versuchen wandelt sich dieses bei 262° nur zu 73 Proz. in tertiäres Butylbromid um.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Es soll diese rätselhafte Erscheinung genauer verfolgt werden.



**Umwandlung des Propylbromids in das Isopropylbromid.**

Die folgenden Umlagerungsversuche wurden mit Rücksicht auf die bei den Butylbromiden beobachteten Erscheinungen, nämlich Oberflächenwirkung und Wirkungslosigkeit des Gasraumes über der Flüssigkeit ausgeführt. Die Verhältnisse liegen leider bei den Propylverbindungen viel ungünstiger, da die Umlagerung hier erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur beginnt und dann auch nur langsam vonstatten geht.

**a) Im flüssigen Zustand.***Im Anilindampf (184°).*

Die zu den Versuchen verwendeten Erhitzungsgefäße waren zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefüllt. Durch 3 stündiges Ausschütteln mit  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung wurde die Menge des vorhandenen Isopropylbromids bestimmt; bei den Berechnungen wurde berücksichtigt, daß bei dieser Behandlungsweise 2,8 Proz. Propylbromid zersetzt werden, wie durch die oben erwähnten Vorversuche bewiesen wurde.

Durchmesser der Flüssigkeits- oberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropyl- bromid
6 mm	2 $\frac{1}{2}$ Stunde	0,1438 g	0,70 ccm (18)	3,27 Proz.
{ 1,5	10 Stunden	0,0978	0,65 (12)	5,52
{ 6	10 „	0,1154	1,04 (8)	8,49

Die Umlagerung geht also bei dieser Temperatur nur langsam vor sich. Eine Wirkung der Oberfläche läßt sich aus den beiden letzten Versuchen nicht mit voller Sicherheit erkennen, da die umgelagerte Menge nur gering und die Methode nur bis auf 1—2 Proz. genau ist.

*Im Nitrobenzoldampf (210°).*

Das zu dem Versuch benutzte Kügelchen war zu  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefüllt.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropylbromid
20 Stunden	0,0964 g	1,15 ccm (12)	12,14 Proz.

Die Umlagerung ist also auch bei dieser Temperatur noch recht gering.

*Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Die nächsten beiden Versuchspaare, bei denen die Röhren zu  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefüllt waren, wurden mit Hinsicht auf eine etwaige Oberflächenwirkung unter-  
nommen.

Durchmesser der Flüssigkeits- oberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropylbromid
{ 1,5 mm	1 Stunde	0,0749 g	1,02 ccm (10)	14,29 Proz.
{ 6	1 „	0,0954	1,51 (10)	17,19
{ 1,5	1½ „	0,1094	1,72 (10)	17,09
{ 6	1½ „	0,0650	1,06 (10)	17,69

Um die Grenze der Umlagerung zu ermitteln, wurde ein zu  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefülltes Kügelchen 3 Stunden bei dieser Temperatur erhitzt.

Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropylbromid
0,1027 g	1,64 ccm (13)	17,33 Proz.

Dieser Wert stimmt überein mit den nach 1½ stündigem Erhitzen erhaltenen Resultaten, die Umlagerung hat also ihre Grenze erreicht.

*Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropylbromid
½ Stunde	0,0679 g	1,18 ccm (9)	19,15 Proz.
1 „	0,0950	1,85 (9)	21,79

Die Grenze der Umlagerung liegt anscheinend etwas höher als bei 237°. Es sind aber schon deutliche Zeichen von Zersetzung wahrnehmbar, da die Substanz nach dem Erhitzen dunkel gefärbt und trübe ist, und beim Öffnen der Erhitzungsgefäße Bromwasserstoff unter Druck entweicht.

### b) Im Gaszustand.

Die Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie bei den Butylbromiden beschrieben. Die Rohre wurden nach dem Erhitzen mit einem Überschuß von  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung gefüllt und dann 3 Stunden geschüttelt.

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurde zunächst ein mit Propylbromid beschicktes Rohr ohne vorheriges Erhitzen mit Silbernitratlösung ausgeschüttelt.

0,1199 g ausgeschüttelt mit 7,4 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> erforderten  
0,27 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br nach früheren Resultaten	Gef.
2,8	2,8

Das Propylbromid wird also nach 3stündigem Schütteln mit  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> zu 2,8 Proz. zersetzt, was in Übereinstimmung mit unseren früheren Resultaten ist.

Darauf wurden zwei mit Isopropylbromid beschickte Rohre in derselben Weise behandelt.

I. 0,0955 g ausgeschüttelt mit 11,4 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> erforderten 6,95 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

II. 0,1216 g ausgeschüttelt mit 13,9 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> erforderten 8,84 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für	Gef.	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	I	II
100	89,52	89,43

Da auf diese Weise offenbar ein mechanischer Verlust entsteht durch Verflüchtigung von Bromid beim Füllen der Rohre, so wurden dieselben, um diesen Verlust zu vermeiden, vor dem Öffnen bis nahezu zur Spitze in eine Kältemischung (−15°) gepackt. Der Verlust

wird auf diese Weise bis auf etwa 4 Proz. reduziert, wie die folgenden Versuche zeigen:

- I. 0,0724 g ausgeschüttelt mit 10 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> erforderten 5,68 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
 II. 0,0835 g ausgeschüttelt mit 11,4 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> erforderten 6,53 ccm  $\frac{n}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

Ber. für	Gef.	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	I	II
100	96,51	96,20

Bei den folgenden Erhitzungsversuchen wurde auf die zuletzt angegebene Weise verfahren.

*Im Anilindampf (184°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropylbromid
7 Stunden	0,1161 g	0,93 ccm (10,3)	7,24 Proz.
10 „	0,0833	0,62 (10,7)	6,48

Die Umlagerung geht also bei dieser Temperatur im Gaszustand ungefähr ebenso weit als im flüssigen Zustand.

*Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropylbromid
1 Stunde	0,1058 g	2,52 ccm (9,54)	27,22 Proz.
1 „	0,1203	2,94 (11,8)	28,10
7 „	0,1270	3,81 (12)	35,12

Die erreichte Grenze liegt demnach bei 237° höher, wenn die Substanz als Gas erhitzt wird, als wenn dies im flüssigen Zustand geschieht. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß der dissoziierte Dampf des Propylbromids chemisch auf die Glaswandungen einwirkt und daß deshalb etwas zu hohe Werte gefunden wurden.

*Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Auch bei dieser Temperatur geht das Propylbromid im Gaszustand zu einem größeren Betrage in das Isopropylbromid über, als im flüssigen Zustand.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Isopropylbromid
1 Stunde	0,1159 g	3,085 ccm (10,8)	30,89 Proz.
2 „	0,1428	4,21 (9,8)	34,45

Die Resultate stimmen ungefähr mit den bei 237° erhaltenen überein.

### Umwandlung des Isopropylbromids in Propylbromid.

#### a) Im flüssigen Zustand.

Bei den folgenden Versuchen waren die zum Erhitzen angewendeten Glaskügelchen zur Hälfte mit Substanz gefüllt.

#### *Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Propylbromid
2 Stunden	0,0689 g	5,51 ccm (10,4)	1,64 Proz.
5 „	0,0921	7,39 (13,2)	1,32
6 „	0,0832	6,62 (11,9)	2,18

#### *Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Propylbromid
1 Stunde	0,0685 g	5,47 ccm (11,2)	1,80 Proz.
3 Stunden	0,1311	10,41 (15,6)	2,39

Die Umwandlung des Isopropylbromids in das Propylbromid geht also sowohl bei dieser Temperatur als auch bei 237° nur sehr langsam vor sich, während der umgekehrte Prozeß recht schnell verläuft. Nach dem Erhitzen sind schon deutliche Zeichen von Zersetzung wahrnehmbar, da die Substanz sich dunkel gefärbt hat, und beim Öffnen der Erhitzungsgefäße Bromwasserstoff unter Druck entweicht. Deshalb wurde davon abgesehen, längere Zeit bzw. auf höhere Temperatur zu erhitzen.

## b) Im Gaszustand.

*Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}^{\circ}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Propylbromid
2 Stunden	0,0995 g	7,79 ccm (14)	3,80 Proz.
3 „	0,0868	6,75 (11)	4,47
5 „	0,1459	11,20 (22,5)	5,72

*Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}^{\circ}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge Propylbromid
2 Stunden	0,0734 g	5,68 ccm (10,3)	4,95 Proz.

Das Isopropylbromid wandelt sich also, wenn im Gaszustand bei diesen Temperaturen erhitzt, nicht, oder nur in ganz unbedeutendem Maße in das Propylbromid um, da ja, wie die entsprechenden Vorversuche zeigten, etwa 4 Proz. mechanischer Verlust durch die Methode bedingt ist.

### Umwandlung des aktiven Isoamylbromids in das tertiäre Amylbromid.

## a) Im flüssigen Zustand.

*Im Anilindampf (184°).*

Zunächst wurden einige Bestimmungen gemacht, um zu sehen, ob die bei der Umwandlung des Isobutylbromids in das tertiäre Butylbromid beobachtete Oberflächenwirkung auch bei der entsprechenden Umwandlung des aktiven Isoamylbromids zur Geltung kommt. Die Röhrchen waren zu etwa  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefüllt.

Wie aus folgenden 3 Versuchspaaren hervorgeht, ist eine Wirkung der Oberfläche entschieden wahrnehmbar, wenn dieselbe auch nicht ganz so deutlich hervortritt als bei den Butylbromiden.

Durchmesser der Flüssigkeits- oberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Amylbromid
{ 1,5 mm	1 Stunde	0,1239 g	0,63 ccm	7,68 Proz.
{ 6	1 „	0,0891	0,97	16,44
{ 1,5	1 „	0,1112	0,57	7,74
{ 6	1 „	0,0840	0,97	17,44
{ 1,5	2 Stunden	0,1191	0,90	11,41
{ 6	2 „	0,0920	1,15	18,88

Um die Grenze der Umlagerung zu finden, wurden 2 Proben 6 Stunden lang im Anilindampf erhitzt.

Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Amylbromid
0,1293 g	1,77 ccm	20,68 Proz.
0,1339	1,80	20,30

Da das benutzte aktive Isoamylbromid nicht 100 prozentig war, so können wir aus diesen Resultaten nicht sehen, wo die wirkliche Grenze für ein einheitliches Bromid liegt.

#### *Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Die Wirkung der Oberfläche läßt sich auch, obgleich weniger deutlich, bei dieser Temperatur erkennen. Die Röhren waren zur Hälfte mit Substanz gefüllt, es wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt.

Durchmesser der Flüssigkeits- oberfläche	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Amylbromid
{ 1,5 mm	0,1113 g	1,64 ccm	22,26 Proz.
{ 6	0,1007	2,05	30,75
{ 1,5	0,1453	2,00	20,79
{ 6	0,1095	2,05	28,28

Ein zur Hälfte mit Substanz gefülltes Kügelchen wurde 6 Stunden lang bei dieser Temperatur erhitzt.

Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Butylbromid
0,1150 g	3,13 ccm	41,11 Proz.

*Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Zwei zu  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefüllte Röhrchen wurden  $\frac{1}{2}$  Stunde lang bei dieser Temperatur erhitzt.

Durchmesser der Flüssigkeits- oberfläche	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Amylbromid
{ 1,5 mm	0,1397 g	3,94 ccm	42,60 Proz.
{ 6	0,1556	5,01	48,63

Die Oberflächenwirkung tritt also bei dieser hohen Temperatur nur noch sehr schwach zutage.

**b) Im Gaszustand.**

Bei den Butyl- und Propylbromiden fanden wir, daß die Umwandlungen im Gaszustand langsamer vor sich gehen als im flüssigen Zustand. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist dies auch beim aktiven Isoamylbromid der Fall, wenigstens bei 184°.

*Im Anilindampf (184°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Amylbromid
1 Stunde	0,0968 g	0,05 ccm	0,78 Proz.
1 „	0,0822	0,09	1,65
7 Stunden	0,1174	0,71	9,13

Die Umlagerung geht also ganz bedeutend langsamer vor sich als im flüssigen Zustand.

*Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Amylbromid
$\frac{1}{2}$ Stunde	0,1403 g	4,43 ccm	47,69 Proz.
$\frac{1}{2}$ „	0,0964	3,27	51,24



Bei dieser Temperatur ist die Umwandlung im Gaszustand schneller als im flüssigen Zustand. Diese auffallende Erscheinung entspricht der Beobachtung, daß auch das Propylbromid sich bei 237° im Gaszustand schneller umwandelt als im flüssigen Zustand.

### Umwandlung des inaktiven, primären Isoamylbromids.

#### Im flüssigen Zustand.

Zu den folgenden Versuchen wurde nach Norris und nach Brühl aus Isoamylalkohol dargestelltes Bromid verwendet. Die benutzten Glaskügelchen waren zur Hälfte mit Substanz gefüllt.

#### *Im Anilindampf (184°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	Art der Darstellung	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Amylbromid
3 Stunden	0,1132 g	Norris	0,02 cem	0,27 Proz.

#### *Im Isobutylbenzoatdampf (237°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	Art der Darstellung	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Amylbromid
$\frac{1}{3}$ Stunde	0,0923 g	Norris	—	—
$\frac{1}{2}$ „	0,0958	Brühl	—	—
2 Stunden	0,1035	„	0,04 cem	0,58 Proz.

#### *Im Isoamylbenzoatdampf (262°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	Art der Darstellung	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tert. Amylbromid
1 Stunde	0,1178 g	Norris	0,08 cem	1,03 Proz.
1 „	0,1341	Brühl	0,1	1,13

Während sich das aktive Isoamylbromid über 180° recht schnell in das tertiäre Bromid umwandelt, wie unsere Versuche zeigten, tritt sonderbarerweise bei dem aus Isoamylalkohol hergestellten Bromid diese Umwandlung selbst bei 262° in nur ganz unbedeutendem Maße ein.

**Umwandlung des tertiären Amylbromids in aktives und sekundäres Isoamylbromid.**

Zur quantitativen Bestimmung von tertiärem einerseits und primärem und sekundärem Amylbromid andererseits wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die Menge des vorhandenen tertiären Bromids dadurch bestimmt.

**Im flüssigen Zustand.***Im Xyloldampf (140°).*

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge primäres u. sekundäres Isoamylbromid
16 Stunden	0,1330 g	8,70 ccm	1,20 Proz.

Die Umlagerung ist also bei dieser Temperatur kaum nachweisbar.

*Im Cumoldampf (166°).*

Die folgenden drei Versuchspaare wurden zur Ermittlung der Oberflächenwirkung angestellt; die Gefäße waren zur Hälfte mit Substanz gefüllt.

Durchmesser der Flüssigk. Oberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge primäres und sekundäres Isoamylbromid
{ 2 mm 6	3 Min.	0,1572 g	9,182 ccm	11,78 Proz.
	3	0,0918	5,131	15,58
{ 2 6	10	0,1523	8,843	12,30
	10	0,0867	4,811	16,19
{ 2 6	30	0,1454	8,092	15,94
	30	0,1120	6,04	18,54

Aus diesen Resultaten läßt sich infolge der großen Schnelligkeit, mit der die Umlagerung stattfindet, der Einfluß der Oberfläche nicht so deutlich feststellen, als bei der Umwandlung von aktivem in tertiäres Amylbromid.

## Im Anilindampf (184°).

Durchmesser der Flüssigk.- Oberfläche	Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge primäres und sekundäres Amylbromid
{ 2 mm	10 Min.	0,1052 g	7,66 ccm	18,74 Proz.
{ 6	10	0,1367	7,298	19,36
{ 2	30	0,1295	6,971	18,69
{ 6	30	0,0919	4,917	19,19

Die Grenze der Umlagerung ist schon nach etwa 10 Minuten erreicht, und zwar sowohl in den engen als auch in den weiten Erhitzungsgefäßen.

Bei den zwei folgenden Bestimmungen wurde nach dem Erhitzen mit  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung ausgeschüttelt, um die Menge des gebildeten primären Amylbromids festzustellen und dadurch auch zugleich das Verhältnis des primären zum sekundären Isoamylbromid, da die Erhitzungsdauer dieselbe war, als in dem letzten Versuchspaar.

Zeit der Erhitzung	Substanz	ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge primäres Amylbromid
30 Minuten	0,1410 g	8,79 ccm (15,4)	5,84 Proz.
30 „	0,1572	9,60 (14,5)	7,76

Es bilden sich also aus tertiärem Amylbromid nach halbstündigem Erhitzen auf 184° etwa 7 Proz. primäres aktives Isoamylbromid. Da wir aber oben fanden, daß sich unter den gleichen Bedingungen 19 Proz. primäres plus sekundäres Isoamylbromid bildeten, so folgt daraus, daß etwa 12 Proz. sekundäres Bromid entstehen.

#### Umwandlung des sekundären Isoamylbromids in tertiäres Amylbromid.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Präparat bestand aus 48 Proz. tertiärem und 52 Proz. sekundärem Amylbromid.

**Im flüssigen Zustand.***Im Anilindampf (184°).*

Die Röhren waren zu  $\frac{1}{3}$  mit Substanz gefüllt und wurden 6 Stunden erhitzt.

Durchmesser d. Flüss.-Oberfläche	Substanz	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Amylbromid
{ 2 mm	0,1433 g	5,071 cem	5,45 Proz.
{ 6	0,0977	3,638	8,24

Die Umlagerung geht bei dieser Temperatur nur sehr langsam vor sich, aus den erhaltenen Werten läßt sich der Einfluß der Oberfläche nur schwach erkennen

*Im Isobutylbenzootdampf (237°).*

Die zur Hälfte gefüllten Röhren wurden  $\frac{1}{4}$  Stunde erhitzt.

Durchmesser d. Flüss.-Oberfläche	Substanz	cem $\frac{n}{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	Gebildete Menge tertiäres Amylbromid
{ 2 mm	0,1544 g	6,178 cem	12,44 Proz.
{ 6	0,1583	7,095	19,70

Daß die Umwandlung so träge ist, hat wohl ihren Grund in der Zusammensetzung des zur Verwendung kommenden Gemisches, welche wahrscheinlich der Grenze nahe liegt. Die Wirkung der Oberfläche ist jedoch deutlich erkennbar.

# Über die Benzotetronegruppe.

[Zweite Abhandlung<sup>1)</sup>.]

## Über die Ketonspaltung der Benzotetrone und ihrer Homologen;

von *Richard Anschütz* und *Max Eugen Scholl*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 8. Januar 1910.)

Von den Chloriden der Acetylsalicylsäure und Acetylkresotinsäuren ausgehend erhält man in der früher beschriebenen Weise die Benzotetrone oder  $\beta$ -Oxycumarine.

Mehrfach war versucht worden, die Äthyläther der Benzotetrone und der 4-Methylbenzotetrone mittelst Kalilauge abzubauen, ohne daß die von verschiedenen meiner Schüler<sup>2)</sup> erhaltenen Ergebnisse genügend untereinander übereinstimmten, um einen Einblick in den Verlauf der Reaktionen zu gewähren. Ich habe daher die Aufgabe noch einmal in Gemeinschaft mit Hrn. Scholl angegriffen.

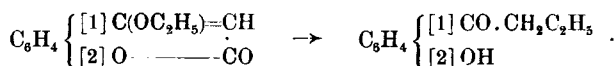
Wir fanden, daß man unter geeigneten Reaktionsbedingungen aus Benzotetrone das o-Oxyacetophenon und aus den drei Methylbenzotetrone die drei entsprechenden Methyl-o-oxyacetophenone gewinnen kann.

Die früheren Analysen eines nicht genügend gereinigten, aus dem Äthyläther der Benzotetrone durch Erhitzen mit Kalilauge erhaltenen Produktes

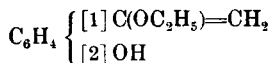
<sup>1)</sup> Erste Abhandlung: Diese Annalen 367, 169—270 (1909); 368, 23—52 (1909).

<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. von Reinhold Claus, Bonn 1909, S. 92—94; Inaug.-Diss. von Julius Wagner, Rostock 1901, S. 28—32; Inaug.-Diss. von Peter Junkersdorf, Bonn 1907, S. 43—47.

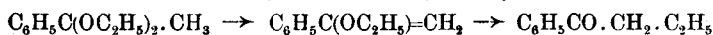
haben zur Erwägung des folgenden Reaktionsverlaufes geführt:



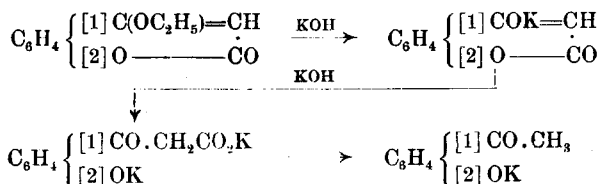
Man hätte als Zwischenprodukt das Auftreten der Verbindung



annehmen können. Denn L. Claisen<sup>1)</sup> hatte bewiesen, daß das aus dem Acetal des Acetophenons oder dem Äthyläther des Orthoacetophenons durch Abspaltung von Alkohol entstehende  $\alpha$ -Äthoxystyrol oder „Isoacetophenonäthyläther“ sich beim Erhitzen unter 2 Atmosphären Druck umlagert in Phenylpropylketon.



Allein eine eingehende, von uns mit größeren Mengen vorgenommene Untersuchung der Einwirkung von Kalilauge auf Benzo-tetronsäureäthyläther bewies, daß als erstes Spaltungsprodukt Benzo-tetronsäure selbst, und aus dieser o-Oxyacetophenon entsteht. Das offenbar zunächst gebildete, nicht isolierte Kaliumsalz der o-Oxybenzoyl-essigsäure geht unter Kaliumcarbonatbildung in o-Oxyacetophenon über, wie das acetessigsäure Kalium unter ähnlichen Umständen Aceton gibt.



Dieser Reaktionsverlauf steht im Einklang mit der von R. Fresenius<sup>2)</sup> und mir gemachten Beobachtung, daß  $\beta$ -Äthoxycumarin- $\alpha$ -carbonsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge in  $\beta$ -Oxycumarin oder Benzo-tetronsäure übergeht.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2931 (1902).

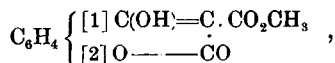
<sup>2)</sup> Inaug.-Diss. Bonn 1902, S. 25—27.

Für die Bereitung des o-Oxyacetophenons und der drei methylierten o-Oxyacetophenone auf diesem Weg ist es daher nicht nötig erst die entsprechenden Benztetronsäuren darzustellen. Man kann vielmehr von den Umsetzungsprodukten der acetylierten Salicylsäurechloride mit Natriummalonsäureester ausgehen: den  $\alpha$ -Carboxäthylbenztetronsäuren.

### I. Ketonspaltung der Benztetronsäure.

Man verwendet dazu am bequemsten  $\alpha$ -Carboxymethyl- oder  $\alpha$ -Carboxäthylbenztetronsäure. Die letztere Verbindung ist früher bereits beschrieben worden, die erstere haben wir neuerdings aus Acetylsalicylsäurechlorid und Natriummalonsäuremethylester bereitet und können darüber folgendes mitteilen:

*$\alpha$ -Carboxymethylbenztetronsäure*, Schmelzp. 136°,



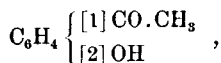
krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln. Bei Anwendung von 29 g Chlorid erhält man 30 g, 93 Proz. der berechneten Menge der neuen Estersäure.

I. 0,2004 g gaben 0,4419 CO<sub>2</sub> und 0,0645 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2183 g „ 0,4817 CO<sub>2</sub> „ 0,0694 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	I	II
C	60,00	60,14	60,18
H	3,63	3,60	3,56
O	36,37	—	—

Läßt man auf den Äthyl- oder Methylester der  $\alpha$ -Carboxylbenztetronsäure oder  $\beta$ -Oxycumarin- $\alpha$ -carbonsäure (10 g) Kalilauge (10 g Ätzkali gelöst in 20 ccm Wasser) 10 Stunden bei 115° einwirken, so ist das Hauptprodukt der Reaktion das Kaliumsalz des  $\beta$ -Oxycumarins. Erhöht man dagegen die Reaktionstemperatur auf 180°, so wird die zuerst entstandene Benztetronsäure in o-Oxyacetophenon verwandelt, von dem man über 80 Proz. der berechneten Menge gewinnt.

*o*-Oxyacetophenon,

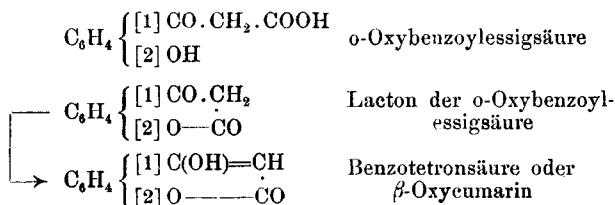
Siedep.<sub>10</sub> 96—97° (Badtemperatur 120—125°), ist eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit, die einen an Acetophenon erinnernden Geruch besitzt. Es ist fast unlöslich in Wasser, mit den Wasserdämpfen flüchtig, mit Äther, Alkohol und Eisessig in jedem Verhältnis mischbar. Mit konz. Natronlauge übergossen, bildet es ein krystallinisches Natriumsalz, das sich in Wasser auflöst. Aus dieser Lösung scheidet Kohlendioxyd das *o*-Oxyacetophenon wieder aus. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des *o*-Oxyacetophenons violett.

I. 0,3653 g gaben 0,9467 CO<sub>2</sub> und 0,2040 H<sub>2</sub>O.

II. 0,3043 g „ 0,7864 CO<sub>2</sub> „ 0,1661 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	70,59	70,68	70,43
H	5,88	6,24	6,09
O	23,53	—	—

Die Bereitung des *o*-Oxyacetophenons aus der Benzotetronsäure schließt sich an die Reaktion an, bei der das *o*-Oxyacetophenon von Y. Tahara<sup>1)</sup> in A. v. Baeyers Laboratorium zuerst aus *o*-Methoxybenzoylessigester erhalten wurde. Das tritt besonders deutlich hervor, wenn man der Benzotetronsäure die Ketonformel beilegt, in der sie sich als das Lacton der *o*-Oxybenzoylessigsäure darstellt:



<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1306—1310 (1892).



B. Friedlaender und J. Neudörfer<sup>1)</sup> benutzten das aus o-Nitrophenylpropionsäure bereitete o-Amidoacetophenon zur Gewinnung von o-Oxyacetophenon. W. Feuerstein und St. v. Kostanecki<sup>2)</sup> beobachteten das o-Oxyacetophenon als Spaltungsprodukt des Phenacylidendiflavens mittelst Natriumalkoholat. Allein die Angabe der beiden letzteren Forscher, daß das o-Oxyacetophenon ein „gelbes Natriumsalz“ bildet, steht im Widerspruch mit Taharas Angaben, der das in „farblosen Blättchen“ krystallisierte Oxyacetophenonnatrium analysierte, und unseren Beobachtungen über dieses Salz.

Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry<sup>3)</sup> fanden das o-Oxyacetophenon in dem flüchtigen Öle von *Chione glabra*.

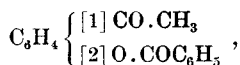
Von den einfachen Abkömmlingen des o-Oxyacetophenons sind außer dem Natriumsalz von Tahara der flüssige Methyläther, von E. Besthorn, E. Banzhof und Jaeglé<sup>4)</sup> der bei 43° schmelzende Äthyläther, von Tahara das bei 89° schmelzende Acetyl-o-oxyacetophenon, sowie das bei 107° schmelzende Phenylhydrazon, von Dunstan und Henry das bei 112°(?) schmelzende Oxim dargestellt worden. Da sich das o-Oxyacetophenon nach unserem Verfahren ohne besondere Schwierigkeiten in größerer Menge bereiten läßt, so haben wir die Zahl seiner Abkömmlinge noch durch das Benzoylderivat, das Semicarbazon und das Azin vervollständigt. Zum Vergleich bereiteten wir auch das Acetyl-o-oxyacetophenon, das Hydrazon und das Oxim. Wir können die Angaben der vorgenannten Fachgenossen über diese drei Substanzen im allgemeinen bestätigen, nur fanden wir, im Gegensatz zu Tahara, daß sich das Phenylhydrazon in Natronlauge kaum löst und den Schmelzpunkt des Oxims bei 117° statt bei 112°.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1079 (1897).

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 715 (1898).

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. **75**, 66—71 (1899).

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3035 (1894).

*Benzoyl-o-oxyacetophenon*, Schmelzpt. 88°,

wird nach der Methode von Baumann und Schotten beim Schütteln von o-Oxyacetophenon (2 g), Benzoylchlorid (9,2 g) und Natronlauge (3,75 g NaOH in 36 ccm Wasser) bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid erhalten. Es ist löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser und krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln.

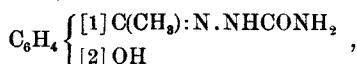
I. 0,2712 g gaben 0,7428 CO<sub>2</sub> und 0,1368 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1913 g „ 0,5241 CO<sub>2</sub> „ 0,0997 H<sub>2</sub>O.

III. 0,2134 g „ 0,5859 CO<sub>2</sub> „ 0,1095 H<sub>2</sub>O.

IV. 0,2156 g „ 0,5918 CO<sub>2</sub> „ 0,0999 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.			
	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	I	II	III	IV
C	75,00	74,70	74,72	74,88	74,86
H	5,00	5,64 <sup>1)</sup>	5,83 <sup>1)</sup>	5,74 <sup>1)</sup>	5,19
O	20,00	—	—	—	—

*o-Oxyacetophenonsemicarbazon*,

wurde sowohl in neutraler, als in essigsaurer Lösung dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine weiße Nadeln.

I. 0,1826 g gaben 0,3770 CO<sub>2</sub> und 0,0960 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2165 g „ 40,35 ccm Stickgas bei 16° u. 752 mm Druck.

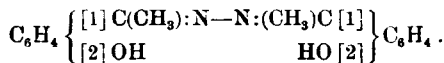
III. 0,1377 g „ 25,3 ccm „ „ 16° „ 752 mm „ .

	Ber. für	Gef.		
	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	I	II	III
C	55,96	56,30	—	—
H	5,70	5,88	—	—
N	21,76	—	21,85	21,81
O	16,58	—	—	—

<sup>1)</sup> Die Werte für Wasserstoff bei den Analysen I, II u. III sind etwas zu hoch, da der zur Verbrennung benutzte elektrolytisch bereitete Sauerstoff eine kleine Menge Wasserstoff enthält. Man wird daher bei Elementaranalysen den elektrisch dargestellten Sauerstoff besser nicht verwenden.

Anschütz.

*o*-Oxyacetophenonazin,



Erhitzt man das Semicarbazon, so färbt es sich gegen 197° gelb und schmilzt, indem es allmählich in das Azin übergeht; bei 225° vollzieht sich die Umwandlung rasch unter lebhafter Gasentwicklung. Schüttelt man das *o*-Oxyacetophenon mit einer wäßrigen Lösung des gleichgroßen Gewichtes Hydrazinsulfat mehrere Tage, so scheidet sich das Azin als schwefelgelbe flockige Masse ab, die mit Wasser gewaschen wird. Das Azin krystallisiert beim Erkalten seiner alkoholischen Lösung in glänzenden, hellgelben, bei 197—198° schmelzenden Nadeln. In kaltem Alkohol ist das Azin schwer löslich, in Wasser unlöslich, von Natronlauge wird es gelöst.

- I. 0,1818 g gaben 0,4769 CO<sub>2</sub> und 0,0977 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2200 g „ 19,9 ccm Stickgas bei 16,5° u. 764 mm Druck.  
 III. 0,2180 g „ 20,3 ccm „ „ 17,5° „ 751 mm „ .

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gef.		
		I	II	III
C	71,64	71,54	—	—
H	5,97	6,01	—	—
N	10,45	—	10,60	10,56
O	11,94	—	—	—

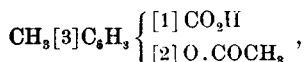
## II. Ketonspaltung der 3-Methylbenzotetronsäure.

In der ersten Abhandlung: „Über die Benzotetronsäuregruppe“<sup>1)</sup> sind wohl die aus der *m*- und *p*-Kresotinsäure erhaltenen beiden 4- und 5-Methylbenzotetronsäuren beschrieben, allein die *o*-Kresotinsäure oder 3-Methylsalicylsäure war damals noch nicht in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen worden. Diese Lücke füllen neuere von uns angestellte Versuche über die Acetyl-*o*-kresotinsäure, das Acetyl-*o*-kresotinsäurechlorid, dessen Kondensationsprodukt mit Natriummalonsäuremethylester

<sup>1)</sup> Diese Annalen 367, 169—270 (1909), vgl. besonders S. 236 und 251.

und die hieraus bereitete 3-Methylbenzotetronsäure bis zu einem gewissen Grade aus. Die zuletzt angeführten vier Verbindungen müssen daher zunächst kurz beschrieben werden.

*Acetyl-o-kresotinsäure, 3-Methylacetylsalicylsäure,*



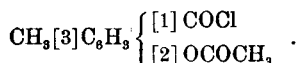
bildet, wie die Acetylsalicylsäure dargestellt, aus Benzol umkrystallisiert, kleine weiße Nadeln, Schmelzp. 113°.

I. 0,2499 g gaben 0,5660 CO<sub>2</sub> und 0,1151 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1864 g „ 0,4219 CO<sub>2</sub> „ 0,0861 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	I	II
C	61,85	61,77	61,73
H	5,15	5,15	5,17
O	33,00	—	—

*Acetyl-o-kresotinsäurechlorid, 3-Methylacetylsalicylsäurechlorid, Schmelzp. 48—49°,*



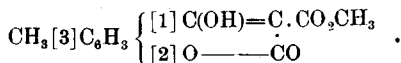
Man übergießt Acetyl-o-kresotinsäure (75 g) mit bei 40—60° siedendem Petroläther und erwärmt nach Zusatz der nötigen Menge Phosphorpentachlorid (81 g) unter Rückflußkühlung, bis Lösung eingetreten ist. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung destilliert man den Petroläther und das Phosphoroxychlorid ab und rektifiziert das Acetyl-o-kresotinsäurechlorid durch Destillation im fast absoluten Vakuum unter Verwendung eines ähnlichen einfachen Apparates, wie ihn R. Anschütz und R. Böcker<sup>1)</sup> früher beschrieben haben. Die Ausbeute an Chlorid beträgt etwa 80 Proz der Theorie. Die beiden folgenden Analysen sind in einem Dennstedtschen Apparat ausgeführt.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 368, 78 (1909).

- I. 0,3036 g gaben 0,6238 CO<sub>2</sub>, 0,1300 H<sub>2</sub>O und 0,0472 Cl.  
 II. 0,2340 g „ 0,4870 CO<sub>2</sub>, 0,1017 H<sub>2</sub>O „ 0,0357 Cl.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>3</sub>	Gef.	
		I	II
C	56,48	56,63	56,76
H	4,24	4,75	4,86
Cl	16,68	15,43	15,30
O	22,60	—	—

*α*-Carboxymethyl-3-methylbenztetronsäure, 3-Methyl-β-oxycumarin-*α*-carbonsäuremethylester, Schmelzpt. 109°,

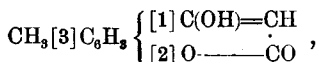


Verfährt man, wie bei der früher beschriebenen Darstellung der entsprechenden m- und p-Kresotinsäureabkömmlinge<sup>1)</sup>, so erhält man nach 60 stündigem Erhitzen einen orangegelben Niederschlag, der abgesaugt und in Wasser gelöst wird. Salzsäure scheidet aus dieser Lösung die neue Verbindung ab, die aus Alkohol in glänzenden, weißen Blättchen kristallisiert.

- I. 0,2184 g gaben 0,4926 CO<sub>2</sub> und 0,0872 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1932 g „ 0,4352 CO<sub>2</sub> „ 0,0766 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Gef.	
		I	II
C	61,58	61,51	61,44
H	4,28	4,46	4,43
O	34,19	—	—

3-Methylbenztetronsäure, 3-Methyl-β-oxycumarin,



Schmelzpt. 228° unter Zersetzung, entsteht, wenn man *α*-Carboxymethyl-3-methylbenztetronsäure (10 g) mit einer Lösung von Ätzkali (8 g) in Wasser (100 ccm) 8 Stunden am Rückflußkühler kocht. Die anfangs hellgelbe Lösung färbt sich dunkelbraun und gibt beim Ansäuern mit Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung

<sup>1)</sup> Diese Annalen 367, 174, 221, 247 (1909).

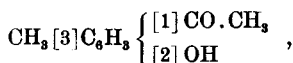
einen weißen Niederschlag. Aus heißem Wasser kristallisiert die Verbindung in kleinen, seidenglänzenden Nadeln.

I. 0,1944 g gaben 0,4852 CO<sub>2</sub> und 0,0815 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2168 g „ 0,5416 CO<sub>2</sub> „ 0,0909 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	I	II
C	68,18	68,07	68,13
H	4,55	4,69	4,69
O	27,27	—	—

*3-Methyl-o-oxyacetophenon,*



Siedep.<sub>10,5</sub> 106—107° (Badtemperatur 125—130°), wird auf die bei dem o-Oxybenzophenon beschriebene Weise aus der α-Carboxymethyl-3-methylbenzotetransäure durch Erhitzen mit Alkalilauge in einer Ausbeute von 69 Proz. der Theorie erhalten.

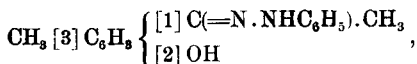
I. 0,1504 g gaben 0,3975 CO<sub>2</sub> und 0,0895 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1947 g „ 0,5138 CO<sub>2</sub> „ 0,1164 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	72,00	72,08	71,97
H	6,66	6,65	6,69
O	21,34	—	—

Unseres Wissens ist das 3-Methyl-o-oxyacetophenon noch nicht von anderer Seite beschrieben worden. Um es näher zu kennzeichnen, versuchten wir zunächst es zu benzoylieren und in ein Oxim umzuwandeln. Allein beide Versuche schlugen fehl. Dagegen gelang es das Phenylhydrazon, das Semicarbazon und das Azin des 3-Methyl-o-oxyacetophenons zu gewinnen.

*3-Methyl-o-oxyacetophenonphenylhydrazon*, Schmelzp. 122°,



scheidet sich beim Vermischen essigsaurer Lösungen seiner Generatoren zum Teil aus, der Rest wird mit

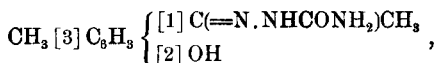
Wasser gefällt. Aus Alkohol krystallisiert das in Natronlauge ebenfalls unlösliche Phenylhydrazon in gelben Krystallen

I. 0,1856 g gaben 0,5114 CO<sub>2</sub> und 0,1156 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2241 g „ 22,6 ccm Stickgas bei 15° und 751 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	I	II
C	75,00	75,14	—
H	6,66	6,84	—
N	11,67	—	10,67
O	6,67	—	—

3-Methyl-o-oxyacetophenonsemicarbazon, Schmelzp. 228°,



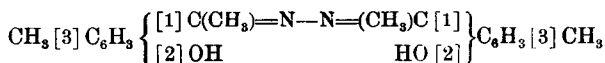
krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Nadeln.

I. 0,2148 g gaben 0,4576 CO<sub>2</sub> und 0,1224 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2788 g „ 48,8 ccm Stickgas bei 15° und 755 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	57,97	58,10	—
H	6,28	6,37	—
N	20,29	—	20,36
O	15,46	—	—

3-Methyl-o-oxyacetophenonazin, Schmelzp. 237°,



aus 3-Methyl-o-oxyacetophenon und Hydrazinhydrat in alkoholischer mit Eisessig bis zur sauren Reaktion versetzter Lösung durch zweistündiges Kochen erhalten, krystallisiert aus Alkohol in feinen, orangegelben Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen.

I. 0,2110 g gaben 0,5638 CO<sub>2</sub> und 0,1284 H<sub>2</sub>O.

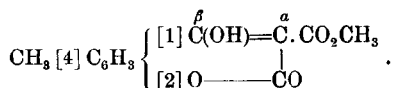
II. 0,1873 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 22° und 757 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	72,97	72,87	—
H	6,76	6,81	—
N	9,46	—	9,59
O	10,81	—	—

### III. Ketenspaltung der 4-Methylbenzotetronsäure.

Wie bereits berichtet, erhält man die 4-Methylbenzotetronsäure bei vielstündigem Erhitzen von  $\alpha$ -Carboxäthyl-4-methylbenzotetronsäure mit Kalilauge auf dem Wasserbade. Man hat aber, um die 4-Methylbenzotetronsäure abzubauen, nicht nötig, sie herauszuarbeiten, sondern kann ihre  $\alpha$ -Carboxalkylester mit Alkalilauge auf 200° erhitzen. Wir benutzten dazu den früher noch nicht beschriebenen, aus Acetyl-m-kresotinsäurechlorid und Natriummalonsäuremethylester gewonnenen Methylester, die

*$\alpha$ -Carboxymethyl-4-methylbenzotetronsäure*, Schmelzp. 208°,



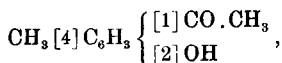
Die Ausbeute an Acetyl-m-kresotinsäurechlorid steigt auf über 84 Proz. der Theorie, wenn man es durch Destillation im absoluten Vakuum herausarbeitet. Die Ausbeute an Methylester betrug nach 42 stündigem Erhitzen 83 Proz. der berechneten Menge. Aus Alkohol krystallisiert der Ester in weißen Nadeln, die unter Zersetzung bei 208° schmelzen.

I. 0,2773 g gaben 0,6231 CO<sub>2</sub> und 0,1097 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2407 g „ 0,5432 CO<sub>2</sub> „ 0,0962 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	61,53	61,29	61,54
H	4,28	4,42	4,47
O	34,19	—	—

#### *4-Methyl-o-oxyacetophenon*,



Siedep., 105—106° (Badtemperatur 125—130°), wird wie die isomere 3-Methylverbindung dargestellt, nur wird die Temperatur auf 200° gesteigert. Aus 40 g  $\alpha$ -Carboxy-



methyl-4-methylbenzotetronsäure wurden 22 g Keton, also 87,3 Proz. der berechneten Menge erhalten.

I. 0,2294 g gaben 0,6064 CO<sub>2</sub> und 0,1376 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1926 g „ 0,5094 CO<sub>2</sub> „ 0,1192 H<sub>2</sub>O.

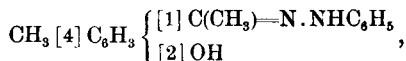
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
<b>C</b>	72,00	72,09	72,13
<b>H</b>	6,66	6,71	6,92
<b>O</b>	21,34	—	—

Das 4-Methyl-o-oxyacetophenon ist bereits vor mehreren Jahren von J. F. Eijkman aus m-Kresolacetat durch Erhitzen mit ZnCl<sub>2</sub> (3 Tle.) auf 140—160° erhalten und unter dem Namen o-Aceto-m-kresol beschrieben worden. Er gibt an, daß die Verbindung durchsichtige, kreosotartig riechende Krystalle bildet, Schmelzp. 21°, Siedep.<sub>7</sub> 103°, Siedep.<sub>20</sub> 126°, Siedep.<sub>760</sub> 245°, D<sup>13,1</sup> = 1,1012, n<sub>D</sub><sup>13,1</sup> = 1,5527.

Von den Abkömmlingen hat er nur das Oxim dargestellt, Schmelzp. 103°, leicht löslich in Benzol. Diese Angaben sind einem im Chemischen Zentralblatt<sup>1)</sup> enthaltenen Auszug einer Abhandlung entnommen, die Eijkman in dem uns nicht zugänglichen Chemischen Weekblad 1, 453—461 veröffentlicht hat.

Wir haben noch durch Umsetzung des 4-Methyl-o-oxyacetophenons mit Phenylhydrazin, Semicarbazid und Hydrazin das im nachfolgenden beschriebene Phenylhydrazon, Semicarbazon und Azin gewonnen.

4-Methyl-o-oxyacetophenonphenylhydrazon, Schmelzp. 105°.



bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte glänzende Blättchen und ist unlöslich in Natronlauge.

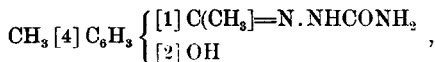
I. 0,2434 g gaben 0,6710 CO<sub>2</sub> und 0,1510 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2574 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 18° und 756 mm Druck.

<sup>1)</sup> 1904, I, 1597.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gef.	
		I	II
C	75,00	75,18	—
H	6,66	6,94	—
N	11,67	—	11,68
O	6,67	—	—

*4-Methyl-o-oxyacetophenonsemicarbazon*, Schmelzp. 214°,



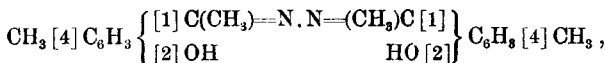
krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Nadelchen.

I. 0,2236 g gaben 0,4758 CO<sub>2</sub> und 0,1266 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1446 g „ 26 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$	Gef.	
		I	II
C	57,97	58,03	—
H	6,28	6,33	—
N	20,29	—	20,17
O	15,46	—	—

*4-Methyl-o-oxyacetophenonazin*, Schmelzp. 219°,



bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbe Nadeln.

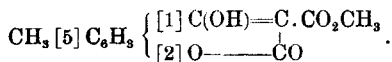
0,1790 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 21° und 762 mm Druck

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gef.
N	9,45	9,64

#### IV. Ketonspaltung der 5-Methylbenzotetronsäure.

Um die bereits beschriebene 5-Methylbenzotetronsäure<sup>1)</sup> abzubauen, ist es nicht nötig, sie aus einem ihrer  $\alpha$ -Carboxalkylester darzustellen. Wir benutzten dazu die früher noch nicht beschriebene, aus Acetyl-p-kresotinsäurechlorid und Natriummalonsäuremethylester bereitete:

*$\alpha$ -Carboxymethyl-5-methylbenzotetronsäure*,



Die Ausbeute an Acetyl-p-kresotinsäurechlorid stieg durch Destillation des Rohchlorides in einem durch

<sup>1)</sup> Diese Annalen 367, 251 (1909).

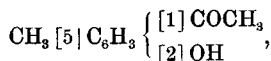
äußere Abkühlung mit flüssiger Luft hergestellten Vakuum auf 77 Proz. der Theorie. Die Ausbeute an Methylester betrug nach 50 stündigem Erhitzen aus 85 g Chlorid 88 g Ester. Das sind 80 Proz. der berechneten Menge. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester weiße, weiche, verfilzte Nadeln, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,2177 g gaben 0,4911 CO<sub>2</sub> und 0,0822 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1912 g „ 0,4315 CO<sub>2</sub> „ 0,0701 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	Gef.	
		I	II
C	61,53	61,51	61,55
H	4,28	4,23	4,10
O	34,19	—	—

5-Methyl-o-oxyacetophenon, Schmelzp. 50°,



entsteht unter denselben Bedingungen wie das isomere 4-Methyl-o-oxyacetophenon in einer Ausbeute von 82 Proz., aus 40 g Ester 21 g Keton. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln.

I. 0,2258 g gaben 0,5947 CO<sub>2</sub> und 0,1301 H<sub>2</sub>O.

II. 0,2244 g „ 0,5914 CO<sub>2</sub> „ 0,1362 H<sub>2</sub>O.

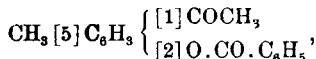
	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	72,00	71,83	71,88
H	6,66	6,45	6,79
O	21,34	—	—

Das 5-Methyl-o-oxyacetophenon wurde unter dem Namen o-Aceto-p-kresol kürzlich von K. Auwers und K. Müller<sup>1)</sup> beschrieben, die es sowohl durch Reduktion des o-Chloraceto-p-kresols mit Zinkstaub und Eisessig als auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf p-Kresolmethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewannen. Wir haben außer dem bei 152,5—153° schmelzenden schon von K. Auwers in Gemeinschaft

<sup>1)</sup> Diese Annalen 364, 165 (1909).

mit H. Dannehl<sup>1)</sup> auf seine Umlagerungsfähigkeit untersuchten Phenylhydrazon das Benzoyl-5-methyl-o-oxyacetophenon, sein Oxim, sein Semicarbazon und sein Azin bereitet.

*Benzoyl-5-methyl-o-oxyacetophenon*, Schmelzp. 65°,



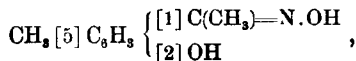
bildet, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, dicke, weiße, prismatische Krystalle.

I. 0,2446 g gaben 0,6764 CO<sub>2</sub> und 0,1189 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1984 g „ 0,5496 CO<sub>2</sub> „ 0,0974 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	
		I	II
C	75,59	75,42	75,55
H	5,51	5,44	5,62
O	18,90	—	—

*5-Methyl-o-oxyacetophenonoxim*, Schmelzp. 145°,



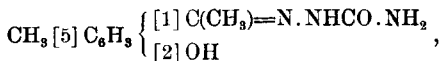
krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Nadeln.

I. 0,2352 g gaben 0,5636 CO<sub>2</sub> und 0,1416 H<sub>2</sub>O.

II. 0,3219 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 15° und 759 mm Druck.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	Gef.	
		I	II
C	65,45	65,35	—
H	6,66	6,73	—
N	8,49	—	8,79
O	19,49	—	—

*5-Methyl-o-oxyacetophenonsemicarbazon*, Schmelzp. 212°,



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, weißen, anscheinend rhombischen Krystallen.

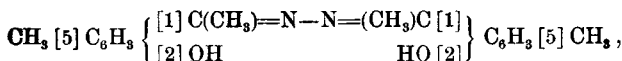
I. 0,2076 g gaben 0,4422 CO<sub>2</sub> und 0,1172 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1100 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 16° und 757 mm Druck.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 365, 343 (1909).

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$	Gef.	
		I	II
C	57,97	58,09	—
H	6,28	6,31	—
N	20,29	—	20,16
O	15,46	—	—

5-Methyl-o-oxyacetophenonazin, Schmelzp. 223°,



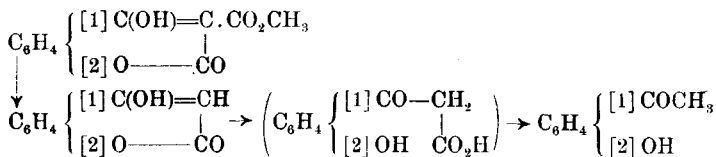
scheidet sich beim Erkalten einer alkoholischen mit Eisessig versetzten Lösung der Generatoren nach 2 stündigem Erhitzen in feinen, orangegelben Nadeln ab.

0,1865 g gaben 16,1 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gef.
N	9,46	9,61

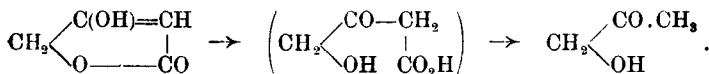
### Schlußbetrachtung.

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche zeigen, daß beim Erhitzen der Benzotetron- $\alpha$ -carbonsäureester mit Alkalilauge zunächst Benzotetronsäure, dann aus dieser o-Oxyacetophenon entsteht. Offenbar wird erst der Lactonring aufgespalten unter Bildung von o-Oxybenzoylessigsäure, die unter  $CO_2$ -Abspaltung in o-Oxyacetophenon übergeht. Ebenso werden die drei methylierten o-Oxyacetophenone durch Abbau der methylierten Benzotetron- $\alpha$ -carbonsäureester beziehungsweise der daraus zunächst entstehenden methylierten Benzotetronsäuren gewonnen.

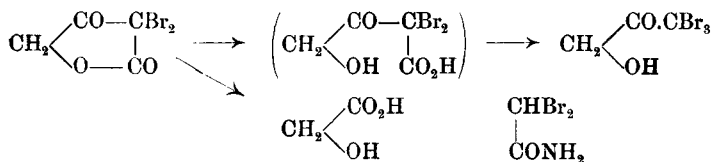


Bei Anwendung sehr konz. Alkalilauge und noch höherer Reaktionstemperatur erhält man statt des o-Oxyacetophenons die Salicylsäure.

Dem Abbau der Benzotetrensäure zu o-Oxyacetophenon würde der Abbau der Tetrensäure in Methylketol entsprechen:

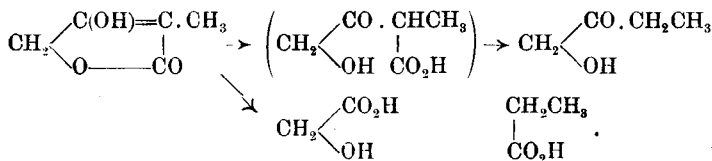


In der Tat hat Ludwig Wolff<sup>1)</sup> die Dibromtetrensäure mit Bromwasser in Tribromketol, mit Ammoniak in Glykolsäure und Dibromacetamid umgewandelt:



während ein Abbau der Tetrensäure selbst zu Methylketol nicht durchgeführt ist.

Dagegen gelang es L. Wolff<sup>2)</sup> die Tetrinsäure oder α-Methyltetrensäure durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Äthylketol und Kohlendioxyd, sowie durch Erhitzen mit Barytwasser in Glykolsäure und Propionsäure zu spalten.



Die von anderer Seite beschriebenen Bildungsweisen des o-Oxyacetophenons und der methylierten o-Oxyacetophenone scheinen mir als Darstellungsmethoden sämtlich weniger gut geeignet zu sein, als die Spaltung der Benzotetrensäuren mit Alkalilauge.

<sup>1)</sup> Diese Annalen 291, 229 (1896).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 288, 5 (1895).

Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der  
Technischen Hochschule Hannover;

von *Robert Behrend*.<sup>1)</sup>

---

## Synthese des 4-Oxyphenanthrens;

von *W. Ludewig*.

(Eingelaufen am 28. Januar 1911.)

---

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 4-Oxyphenanthrens diene der  $\beta$ -Naphthaldehyd. Der Körper ist schon von Battershall<sup>2)</sup> durch Destillation von  $\beta$ -naphthoesaurem Calcium mit Calciumformiat dargestellt worden.

$\beta$ -Naphthoesäure wurde durch Verseifung von reinem, von C. A. F. Kahlbaum bezogenem Naphthonitril nach der von Baeyer und Besemfelder<sup>3)</sup> angegebenen Methode gewonnen. 200 g des Nitrils gaben 215,7 g nahezu reine  $\beta$ -Naphthoesäure, Schmelzp. 180—182°, = 96 Proz. der berechneten Ausbeute. Aus 204,7 g der Säure wurden durch Neutralisieren mit Natronlauge, Entfernung von etwa vorhandenem Naphthoesäureamid durch Filtrieren der vollständig erkalteten Lösung, und Fällen mit Chlorcalcium 245,2 g Kalksalz mit 9,4 Proz. Wasser, entsprechend 212,1 g wasserfreiem Salz, oder 97,7 Proz. der berechneten Ausbeute erhalten. Die ge-

---

<sup>1)</sup> Die folgende Abhandlung ist ein Auszug aus den Inauguraldissertationen der Herren Wilhelm Ludewig, Hannover 1910 und Theodor Klineckhard, Hannover 1910. Die auf Anregung des Hrn. Dr. Ing. W. Ludewig entstandenen Arbeiten stellen eine Übertragung der bekannten Naphtholsynthese von Fittig und Erdmann (Ber. d. d. chem. Ges. 16, 43 [1883]. Diese Annalen 227, 242 [1884]) auf die Darstellung von Phenanthrolen dar.

<sup>2)</sup> Diese Annalen 168, 116 (1873).

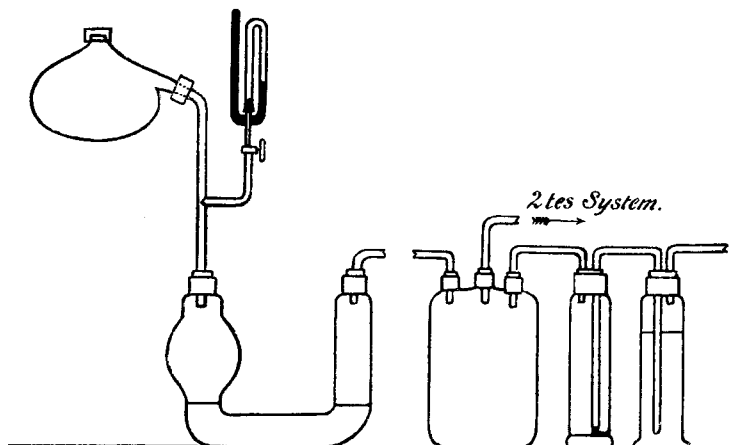
<sup>3)</sup> Diese Annalen 266, 187 (1891).

ringe Menge noch gelöster Säure konnte durch Ansäuern des Filtrates fast vollständig wiedergewonnen werden.

### *$\beta$ -Naphthaldehyd.*

Zur Erzielung einigermaßen befriedigender Ausbeuten an  $\beta$ -Naphthaldehyd müssen ganz bestimmte Versuchsbedingungen innegehalten werden. Vor allem muß die Destillation unter möglichst niedrigem Druck erfolgen und für gute Kondensation der Destillationsprodukte gesorgt werden, da sonst Verstopfung der Röhren und der Pumpe unvermeidlich ist.

Das Verfahren, welches sich bei vielen Versuchen bewährt hat, soll deshalb unter Berücksichtigung einiger



von Hrn. Klinckhard als zweckmäßig befundenen Abänderungen genauer beschrieben werden. (Vgl. Skizze des Apparates.)

In einer linsenförmigen Kupferblase von 11 cm horizontalem und 7,5 cm vertikalem Durchmesser wird ein inniges Gemisch von 25 g (nicht mehr auf einmal!) scharf getrocknetem und möglichst fein gepulvertem naphthoesaurem Kalk mit 42 g Calciumformiat, dem zur besseren Wärmeübertragung 125 g Kupferstäbchen von 1 mm Dicke zugesetzt sind, durch einen im Oberteil vor-



gesehenen Stutzen eingebracht. Ersatz der Calcium- durch die Bariumsalze hat sich nicht bewährt. Jede Erschütterung der beschickten Retorte ist zu vermeiden, da infolge der verschiedenen spezifischen Gewichte der Bestandteile leicht Entmischung eintritt.

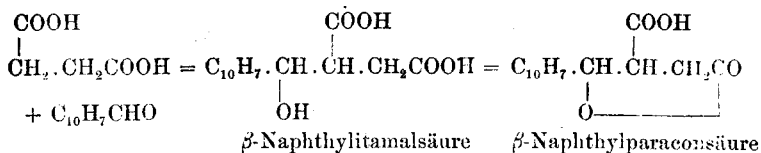
Der Hals der Retorte ist mit einem senkrecht nach unten gerichteten Kupferrohr von 30 cm Länge und 15—20 mm Durchmesser verbunden, welches an einem seitlichen Ansatzrohr ein mit Dreiweghahn verbundenes Manometer trägt. Der Hahn gestattet bei vorkommenden Verstopfungen oder Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit und nach Beendigung der Destillation eine Verbindung der Retorte mit der Luft herzustellen. Das Abzugsrohr führt zu drei hintereinander geschalteten U-Röhren von 30—40 mm Weite, deren horizontaler 20—25 cm langer Teil gerade bis zum völligen Abschluß mit 40 prozentiger Natriumbisulfitlösung gefüllt wird. Dann folgt eine leere dreifach tubulierte Wulffsche Flasche und schließlich zwei parallel geschaltete Systeme von je zwei mit Natriumbisulfitlösung beschickten Waschflaschen. Die beiden Flaschen eines jeden Systems sind, durch ein bis zum Boden reichendes Glasrohr verbunden die beiden letzten Flaschen werden mittelst möglichst weiter Druckschläuche an je eine gutwirkende Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Man kann so ohne Unterbrechung der Destillation eine verstopfte Saugpumpe durch einen Quetschhahn ausschalten und reinigen. In den Glasröhren gebildete Kondensate werden durch vorsichtiges Erwärmen entfernt, Verstopfung der Druckschläuche läßt sich durch Kneten beheben. Zur Dichtung verwendet man zweckmäßig Gummilösung. Die Retorte wird am besten mit Asbestpapier umkleidet, das Abzugsrohr ist gegen die Einwirkung der Flamme zu schützen.

Man evakuiert nun auf 35—50 mm und erhitzt über freier Flamme nicht zu langsam, doch so, daß der Druck nicht über 80 mm steigt. Der Abfall des Druckes auf 50 mm zeigt das Ende der Destillation an.

In den U-Röhren werden etwa 95 Proz. des Aldehyds absorbiert, in den beiden letzten Waschflaschen finden sich ebenfalls noch geringe Mengen. Man führt zweckmäßig mehrere Destillationen aus, ohne die Vorlagen zu wechseln.

Die abgeschiedene Bisulfitverbindung wird mit der Lösung gründlich verrieben, um allen Aldehyd in die Verbindung überzuführen, scharf abgesaugt, abgepreßt und mit Äther, der ziemlich viel Naphthalin aufnimmt, gut ausgewaschen. Aus der Bisulfitverbindung wird der Aldehyd durch Destillation mit Dampf nach Zugabe von überschüssigem Natriumcarbonat gewonnen. Er geht recht langsam über, das Dampfzuleitungsrohr muß bis auf den tiefsten Punkt des Kolbens, wo sich der geschmolzene Aldehyd ansammelt, geführt werden. Besonders wenn man das Destillat im Eisschrank abkühlt, scheidet sich der Aldehyd so gut wie vollständig ab, so daß ein Ausäthern nicht mehr lohnt. Die Ausbeute an reinem Aldehyd, Schmelzp. 60°, beträgt etwa 65 Proz. der berechneten. Etwa unverbrauchte Naphthoesäure kann aus dem Destillationsrückstand durch Auskochen mit Sodalösung und Fällen mit Salzsäure wiedergewonnen werden.

*β-Naphthylparaconsäure,*



Die Kondensation des β-Naphthaldehyds mit Bernsteinsäure wurde unter Berücksichtigung der Erfahrungen ausgeführt, welche Fittig bei der Verwendung der Perkinschen Synthese für die Darstellung substituierter Paraconsäuren gemacht hat.<sup>1)</sup> Nach einer Reihe von

<sup>1)</sup> Diese Annalen 195, 171 (1879); 216, 97 (1883); 227, 48 (1884); 553, (1889); 256, 248 (1889).

Versuchen, die in der Dissertation genauer beschrieben sind, bewährte sich folgende Arbeitsweise:

15 g frisch bereiteter trockner  $\beta$ -Naphthaldehyd (1 Mol.) und 18,7 g bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes bernsteinsaures Natrium (1,2 Mol.) wurden innigst miteinander verrieben. Das Gemisch wurde möglichst gleichmäßig zu 12,6 g (1,3 Mol.) frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gegeben, das sich in einem  $\frac{3}{4}$ -Literkolben befand; der Kolben blieb über Nacht verschlossen stehen. So wurde eine gleichmäßige Durchfeuchtung durch die geringe Menge Anhydrid erreicht. Am folgenden Tage wurde das Gemenge 6–8 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad von 108–114° (nicht höher!) erhitzt und dabei langsam Kohlensäure eingeleitet. Dann wurden etwa 200 ccm kochenden Wassers zugesetzt, etwa eine halbe Minute lang ein lebhafter Dampfstrom hindurchgeschickt, und die Lösung sofort durch ein heißes, feuchtes Faltenfilter abgegossen. Der Rückstand wurde in gleicher Weise noch zweimal mit je 200 ccm kochendem Wasser extrahiert. So erhielt man die rohe Säure vollständig und nur wenig gefärbt in den wäßrigen Auszügen, während der unverbrauchte Aldehyd größtenteils im Kolben verblieb. Die vereinigten heißen Lösungen wurden sofort der Dampfdestillation unterworfen, um die geringe Menge des mitgelösten Aldehyds zu gewinnen, neutralisiert, mit Tierkohle aufgeköcht, heiß filtriert und erkalten lassen. Dabei schied sich eine geringe Menge schmutziger Verunreinigung aus, von der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde erhitzt, heiß mit überschüssiger konz. Salzsäure gefällt, im Eisschrank abgekühlt, die rohe Säure abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Eine kleine Menge konnte noch durch Einengen des Filtrates auf 200 ccm gewonnen werden.

Aus dem in heißem Wasser unlöslichen Teil des Kondensationsproduktes wurde sofort der unverbrauchte Aldehyd im Dampfstrom abdestilliert. Nötigenfalls

mußte der zu einer zähen Masse zusammenballende Rückstand, der Aldehyd einschließen konnte, herausgezogen und pulverisiert werden.

So zu arbeiten erwies sich als vorteilhafter, als aus dem rohen Kondensationsprodukte zuerst den unveränderten Aldehyd im Dampfstrom abzudestillieren. Durch das dabei notwendige, oft stundenlange Kochen wurden dunkelgefärbte Verunreinigungen gelöst, gingen mit in die rohen Säuren und waren nachher schwer wieder vollkommen zu entfernen.

Zur Reinigung wurde die  $\beta$ -Naphthylparaconsäure wiederholt mit siedendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Dabei ging neben der sehr geringen Menge der bei der Kondensation entstandenen  $\beta$ -Naphthylisocrotonsäure auch der größere Teil der färbenden Stoffe mit in Lösung. Der Rückstand wurde mit einer kalten Lösung von Natriumbicarbonat behandelt, von etwas Unlöslichem abfiltriert, mit Salzsäure gefällt und einige Male mit Tierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die umkrystallisierte Säure wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei  $1\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen im Dampfschrank zeigte sie keinen weiteren Gewichtsverlust.

I.	0,1209 g	gaben	0,3130	CO <sub>2</sub>	und	0,0536	H <sub>2</sub> O.
II.	0,1148 g	„	0,2980	CO <sub>2</sub>	„	0,0499	H <sub>2</sub> O.
III.	0,1402 g	„	0,3618	CO <sub>2</sub>	„	0,0626	H <sub>2</sub> O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Gef.		
		I	II	III
C	70,30	70,60	70,79	70,39
H	4,72	4,96	4,86	4,99

Aus 15 g Naphthaldehyd wurden 8,6–11,0 g rohe Naphthylparaconsäure erhalten, während 3,6–6,0 g Aldehyd zurückgewonnen wurden. Auf 10 g verbrauchten Aldehyd berechnet betrug die Ausbeute an Rohsäure mit 3–4 Proz. Verunreinigung 9,0–9,8 g; die an ganz reiner Säure im Mittel etwa 7 g.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser viel leichter löslich und krystallisiert

daraus beim Erkalten in glänzenden Flittern. Alkohol, Äther und besonders Chloroform lösen sie leicht. In siedendem Benzol und siedendem Toluol ist sie ziemlich leicht, in siedendem Schwefelkohlenstoff so gut wie nicht löslich. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Sie schmilzt, wenn das Bad vorher auf etwa  $160^{\circ}$  angewärmt wird, bei  $169\text{--}170^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Bei langsamem Erhitzen wird der Schmelzpunkt einige Grade tiefer gefunden, da die Säure schon unterhalb des Schmelzpunktes langsam unter Kohlensäureentwicklung in Naphthylisocrotonsäure übergeht.

*$\beta$ -Naphthylitamalsäure.*

0,2019 g fein gepulverte Naphthylparaconsäure wurden in der Kälte in verdünnter kohlensäurefreier Kalilauge (4,466 g KOH im Liter) gelöst. Bis zur  $\frac{1}{4}$  Stunde lang beständigen Rotfärbung von Phenolphthalein wurden 9,98 ccm Lauge verbraucht. Berechnet für 1 Äquivalent KOH 9,92 ccm. Beim Erhitzen verschwand die Farbe; nach dem Kochen mit im ganzen 20,60 ccm Lauge und Abkühlen war eine 0,85 ccm der Lauge äquivalente Menge Schwefelsäure erforderlich, um die Rotfärbung zum Verschwinden zu bringen. Zur Neutralisation der entstandenen Naphthylitamalsäure waren demnach 19,75 ccm Lauge nötig. Berechnet für 2 Äquivalente KOH: 19,83 ccm. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Itamalsäuren, die nur in Gestalt ihrer Salze bekannt zu sein scheinen<sup>1)</sup>, ist die  $\beta$ -Naphthylitamalsäure wenigstens kurze Zeit in freiem Zustande haltbar.

Etwa  $\frac{1}{2}$  g Naphthylparaconsäure wurden in 20 ccm 0,354 n-Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlt und nach Zusatz einer dem angewendeten Kali äquivalenten Menge Schwefelsäure schnell ausgeäthert. Der beim Abdunsten des Äthers

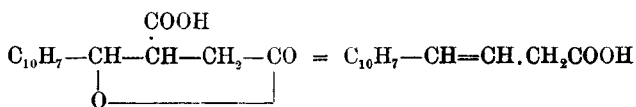
<sup>1)</sup> Diese Annalen **216**, 113 (1883); **255**, 60, 74, 90 (1889).

hinterbleibende Krystallschnee wurde scharf abgepreßt; er schmolz bei 124—125° unter Aufschäumen infolge von Wasserabgabe, bei weiterem Erhitzen wurde er wieder fest, um sich erneut bei dem Schmelzpunkt der Naphthylparaconsäure zu verflüssigen. Daß nicht etwa mit Krystalläther ausgeschiedene Naphthylparaconsäure vorlag, ergab sich daraus, daß diese Säure, wenn sie auf gleiche Weise durch Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisiert wurde, bei 169—170° ohne vorherige Verflüssigung bei 124° schmolz. Die Säure scheint mit 2 Mol. Wasser zu krystallisieren.

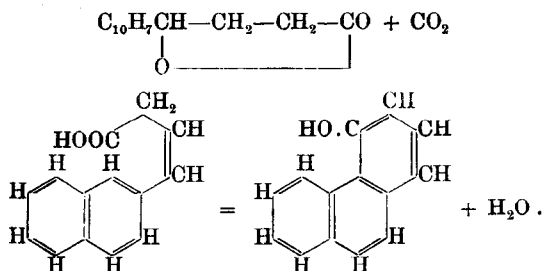
0,4459 g scharf abgepreßte Naphthylitamsäure verloren an der Luft in 3 Stunden 0,0452 g Krystallwasser = 10,14 Proz. Das Gewicht nahm dann in der Kälte nur noch langsam weiter ab, bei 100° wurden in 1½ Stunde noch 0,0284 g Konstitutionswasser = 6,37 Proz. abgespalten. Ber. für  $C_{15}H_{14}O_5 + 2H_2O$ : 11,60 u. 5,80 Proz.

#### *Destillation der $\beta$ -Naphthylparaconsäure.*

Beim Erhitzen der Naphthylparaconsäure auf 200 bis 275° oder beim langsamen Destillieren entsteht neben geringen Mengen von Naphthylbutyrolacton als Hauptprodukt Naphthylisocrotonsäure. Letztere geht zum Teil in 4-Oxyphenanthren über.



und



Die Bildung von 1-Anthrol, welche nicht ausgeschlossen, aber nach dem bisher über derartige Kon-

densationen bekannten nicht wahrscheinlich war, wurde nicht beobachtet.

Zur Trennung der Produkte digeriert man das Destillat längere Zeit mit kalter verdünnter Sodalösung, welche die Naphthylisocrotonsäure aufnimmt. Die Säure wird aus der durch Aufkochen mit Tierkohle und Filtrieren durch ein feuchtes Filter von Schmieren befreiten Lösung durch Salzsäure gefällt.

Der Rückstand wird in Natronlauge gelöst, die Lösung von Schmieren abfiltriert und mit Kohlensäure gesättigt. Das ausgeschiedene Phenanthrol wird abfiltriert oder mit Äther aufgenommen, und aus der wäßrigen Lösung das Naphthylbutyrolacton durch Salzsäure abgeschieden.

Aus 10 g Naphthylparaconsäure wurden 2,3 g rohe Naphthylisocrotonsäure und 0,6 g Phenanthrol gewonnen. Das Lacton entstand immer nur in ganz geringer Menge.

### *β-Naphthylisocrotonsäure.*

β-Naphthylisocrotonsäure reduziert das Baeyersche Reagens augenblicklich. Man reinigt sie durch siedenden Schwefelkohlenstoff, aus dem sie beim Erkalten in kleinen, glänzenden Stäbchen krystallisiert. In kaltem, wie in heißem Wasser ist sie schwer löslich; Äther, Alkohol, Chloroform, Aceton und siedender Eisessig lösen sie leicht, siedender Petroläther sehr wenig. Ein geeignetes Krystallisationsmittel ist auch heißes Toluol, aus dem sie in glänzenden Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 163–164°.

0,1800 g gaben 0,5204 CO<sub>2</sub> und 0,0934 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Gef.
C	79,20	78,84
H	5,71	5,80

Bei längerem Erhitzen auf 100° spaltet die Säure bereits Wasser ab und geht in Phenanthrol über.

Aus alkalischer Lösung wird die Säure schon durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure gefällt, auf Zu-

satz von 5 prozentiger Sodalösung geht sie wieder in Lösung. Die gefällte Säure schmolz bei 161—163°. ebenso eine Mischprobe mit reiner Säure.

0,0960 g gaben 0,2774 CO<sub>2</sub> und 0,0494 H<sub>2</sub>O,  
gef. 78,80 C und 5,75 H, (berechnet 79,20 und 5,71).

Dieses Verhalten wird durch die geringe Löslichkeit der Säure erklärt. In der Lösung wird sich ein Gleichgewicht zwischen der Säure, Kohlensäure und ihren Salzen herstellen, wobei genügend freie  $\beta$ -Naphthylisocrotonsäure entsteht, daß die Löslichkeitsgrenze überschritten wird.

In ähnlicher Weise kann man bekanntlich essigsaures Natron in alkoholischer Lösung durch Kohlensäure unter Abscheidung von Natriumbicarbonat zersetzen.

#### *$\beta$ -Naphthylbutyrolacton.*

Die geringen Mengen des rohen Lactons, die bei verschiedenen Versuchen entstanden waren, wurden gesammelt und zur Reinigung in warmer Kalilauge gelöst. Die Lösung wurde nach dem Sättigen mit Kohlensäure ausgeäthert und dann in der Hitze mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abfiltriert, mit kalter verdünnter Lösung von Natriumbicarbonat digeriert und mit Wasser gewaschen. Das Lacton krystallisiert aus siedendem Wasser in schmalen, glänzenden, wasserhellen Blättchen und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff lösen es leicht. Das aus schwach angesäuertem Wasser auskrystallisierte reine Lacton schmilzt nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bei 120—121°, sintert aber schon unter schwacher Bräunung bei 115—116°. Durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt.

Da die geringe Menge zur Elementaranalyse nicht ausreichte, wurde nur das Äquivalent der entsprechenden Oxybuttersäure bestimmt. 0,0814 g des Lactons wurden



in Wasser suspendiert und mit 5,50 ccm kohlensäurefreier Kalilauge (4,466 g KOH im Liter) versetzt. Erst beim Erwärmen trat Lösung ein. Die mit Eis gekühlte, durch Phenolphthalein rotgefärbte Lösung brauchte zur Entfärbung eine 0,63 ccm der Lauge entsprechende Menge Schwefelsäure. Zur Überführung des Lactons in  $\gamma$  ( $\beta$ -Naphthyl)- $\gamma$ -oxybuttersaures Kali waren also 4,87 ccm Kalilauge statt der berechneten 4,83 ccm verbraucht. Nach Erwärmen mit weiteren 0,58 ccm Schwefelsäure, entsprechend 0,87 ccm der Lauge, und Abkühlen bewirkten 2 Tropfen Kalilauge Rotfärbung, da die freigemachte Säure alsbald in das Lacton übergegangen war.

#### 4-Oxyphenanthren.

Das durch Kohlensäure gefällte, mit Wasser gewaschene und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Phenanthrol sinterte bei 98° und schmolz zwischen 105—108°. Durch Krystallisation aus siedendem Petroläther wurde der Schmelzpunkt nur wenig erhöht. Sintern gegen 102°, Schmelzen bei 106—109°. An der Luft färbte es sich, namentlich in feuchtem Zustande oder in Lösung schnell dunkel. Eine weitere Reinigung wurde deshalb nicht versucht; auch Pschorr und Jaeckel<sup>1)</sup>, welche den Körper durch Verseifung des Methyläthers darstellten, haben darauf verzichtet. Zur Identifizierung wurde die von Pschorr und Jaeckel beschriebene Acetverbindung hergestellt. Das Phenanthrol wurde mit der 5—6 fachen Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Das Essigsäureanhydrid wurde vorsichtig mit kalter konz. Sodalösung zersetzt, die als Öl abgeschiedene Acetverbindung in Äther aufgenommen und nach Verdunsten des Äthers in heißem verdünnten Alkohol gelöst. Aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung schied sich die Acetverbindung oft zunächst ölig, aber bald

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1826 (1900).

krystallisierend ab. Zur Analyse wurde sie noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1791 g gaben 0,5328 CO<sub>2</sub> und 0,0843 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	81,35	81,13
H	5,12	5,26

Der Vergleich mit einem von Hrn. Pschorr freundlichst zur Verfügung gestellten Präparate seines 4-Acetoxyphenanthrens ergab die Identität beider Körper. Beide, wie auch ihr Gemisch, schmolzen bei 58—59°. Aus verdünntem Alkohol krystallisierten beide in glänzenden farblosen Blättchen von nahezu quadratischem Umriß. Die Krystalle waren in beiden Fällen parallel zu den Kanten gestreift und zeigten zwischen gekreuzten Nicols ganz ähnliche Farbenercheinungen. Die Auslöschung erfolgte unter einem Winkel von etwa 45° gegen die Kanten, also nahezu diagonal.

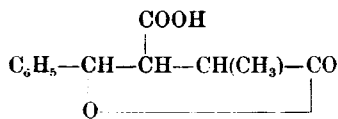
Ein Versuch, durch Kochen von Naphthylisocrotonsäure mit Essigsäureanhydrid direkt zum Acetoxyphenanthren zu gelangen, verlief ergebnislos, obgleich die Säure schon bei 100° langsam in das Phenanthrol übergeht.

## Über die Kondensation von $\beta$ -Naphthaldehyd mit Brenzweinsäure; von Theodor Klinckhard.

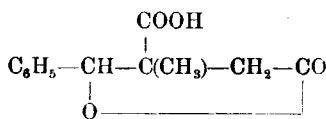
Fittig und Liebmann<sup>1)</sup> erhielten durch Kondensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure zwei strukturisomere Methylphenylparaconsäuren, indem zum Teil die Methylen-, zum Teil die Methingruppe der Brenzweinsäure in Reaktion trat. Aus den beiden Paraconsäuren gewannen sie durch trockne Destillation zwei

<sup>1)</sup> Diese Annalen 255, 257 (1889).

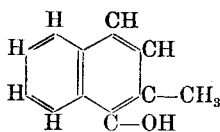
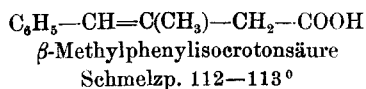
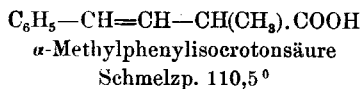
verschiedene Methylphenylisocrotonsäuren, Methylnaphthole und Phenylbutylene.



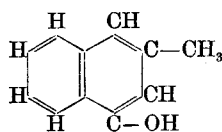
$\alpha$ -Methylphenylparaconsäure  
Schmelzp. 177°



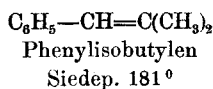
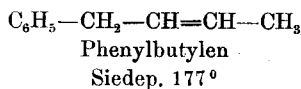
$\beta$ -Methylphenylparaconsäure  
Schmelzp. 124,5°



$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -naphthol  
Schmelzp. 89°

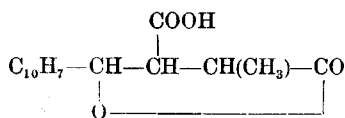


$\beta_1$ -Methyl- $\alpha$ -naphthol  
Schmelzp. 92°

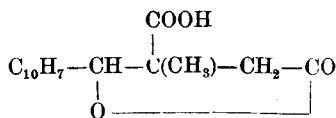


Auch bei der Kondensation von Önanthol<sup>1)</sup> und Valeraldehyd<sup>2)</sup> mit Brenzweinsäure entstanden je zwei Paraconsäuren, welche Fittig als strukturisomer ansah, obgleich in diesen Fällen nur aus der einen, und zwar der  $\alpha$ -Säure, Destillationsprodukte in reinem Zustande gefaßt werden konnten.

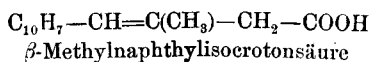
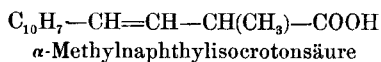
Hiernach waren als Produkte der Kondensation von  $\beta$ -Naphthaldehyd mit Brenzweinsäure zu erwarten:



$\alpha$ -Methylnaphthylisocrotonsäure

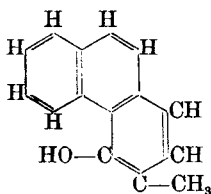


$\beta$ -Methylnaphthylparaconsäure

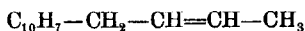


<sup>1)</sup> Fittig und Riechelmann, diese Annalen 255, 126 (1889).

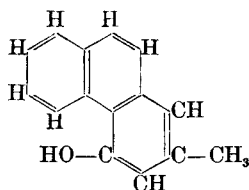
<sup>2)</sup> Fittig und Feist, diese Annalen 255, 108 (1889).



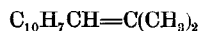
3-Methyl-4-phenanthrol



Naphthylbutylen



2-Methyl-4-phenanthrol



Naphthylisobutylen

Die Versuche haben diese Erwartung nicht bestätigt. Allerdings entstanden zwei verschiedene Paraconsäuren, von denen die eine, welche als *Methylnaphthylparaconsäure* bezeichnet werden soll, große wasserhelle, bei 199—200° schmelzende Krystalle bildet, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt 4—5° höher.

Die andere, als *Isomethylnaphthylparaconsäure* bezeichnete, krystallisiert in dünnen Blättchen und zwar wasserfrei. Sie schmilzt bei 174—175°. Die Säuren sind aber nicht struktur- sondern stereoisomer. Beide geben nämlich bei der Destillation dieselbe Methylnaphthylisocrotonsäure vom Schmelzp. 137—138°, ferner dasselbe bei 120,5—121,5° schmelzende Methylphenanthrol und ein Naphthylbutylen, welches bei 287—288° siedet. Daneben entstehen Spuren von Naphthylisovalerolacton. Auch bei der Destillation des rohen Kondensationsproduktes von  $\beta$ -Naphthaldehyd und Brenzweinsäure, sowie der Gemische, welche bei der Trennung der Methylnaphthylparaconsäuren abfallen, wurden nur diese drei Produkte gewonnen. Eine mit den isolierten strukturisomere Paraconsäure scheint demnach überhaupt nicht zu entstehen. Die Stereoisomerie der beiden Methylnaphthylparaconsäuren beruht natürlich auf der Anwesenheit der asymmetrischen Kohlenstoffatome; die  $\alpha$ -Säure (vgl. die Formeln) mit drei verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann in vier, die  $\beta$ -Säure, welche deren zwei enthält, in zwei racemischen Formen auftreten.

Die Frage, welche der beiden Strukturformeln den Methylnaphthylparaconsäuren zukommt, wurde auf folgende Weise entschieden.

Die beiden Methylphenanthrole, welche aus den Säuren entstehen konnten, sind noch nicht bekannt, dagegen haben Pschorr und Quade<sup>1)</sup> das 3-Methylphenanthren beschrieben. Ein von Herrn Pschorr freundlichst zur Verfügung gestelltes Präparat krystallisierte aus Alkohol in langen Stäbchen vom Schmelzp. 65°. Das aus den Methylnaphthylparaconsäuren gewonnene Methylphenanthrol gab bei der Destillation mit Zinkstaub ein in Blättchen krystallisierendes, bei 53° schmelzendes Methylphenanthren. Das Gemisch beider Präparate sinterte schon bei Zimmertemperatur und war bei 40—42° völlig geschmolzen. Die beiden Körper sind also sicher verschieden.

Da nun aus den Methylnaphthylparaconsäuren nur 2- oder 3-Methyl-4-phenanthrol entstehen kann, das letztere aber bei der Reduktion 3-Methylphenanthren hätte geben müssen, so muß das Destillationsprodukt der Paraconsäuren 2-Methyl-4-phenanthrol sein, und daraus ergibt sich weiter, daß beiden Säuren die Strukturformel der  $\beta$ -Methylnaphthylparaconsäure (siehe oben) zukommt. Daraus folgt natürlich auch, daß die übrigen Derivate als  $\beta$ -Methylnaphthylisocrotonsäure, Naphthylisobutylen und 2-Methylphenanthren anzusprechen sind.

Der mögliche Einwand, daß aus den Methylnaphthylparaconsäuren auch 2- oder 3-Methylanthrol hätte entstehen können, wird dadurch widerlegt, daß dann der bei 53° schmelzende, als Methylphenanthren bezeichnete Körper 2-Methylanthracen sein müßte. Dieses schmilzt aber bei 199—200°.

Abweichend von den anderen Aldehyden tritt also der  $\beta$ -Naphthaldehyd nur mit der Methingruppe der Brenzweinsäure in Reaktion. Es mag aber darauf hingewiesen

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3113 (1906).

werden, daß die Eigenschaften der von Fittig und Liebmann aus den beiden Methylphenylparaconsäuren gewonnenen Destillationsprodukte (vgl. die Zusammenstellung weiter oben) so wenig voneinander abweichen, daß ihre Identität nicht ganz ausgeschlossen erscheint. Erhebliche Unterschiede werden auch sonst nicht aufgeführt, nur soll das  $\alpha$ -methylphenylisocrotonsäure Barium mit 1 Mol. Wasser krystallisieren, das Salz der  $\beta$ -Säure dagegen wasserfrei; doch scheinen die beiden Salze nicht unter gleichen Bedingungen krystallisiert zu sein. Ein Versuch die Identität oder Verschiedenheit der Körper durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Mischproben nachzuweisen, wurde damals begreiflicherweise nicht angestellt. Es ist daher wohl möglich, daß sich auch die übrigen Aldehyde gegen Brenzweinsäure wie der  $\beta$ -Naphthaldehyd verhalten. Die Entscheidung der Frage ist von einer beabsichtigten Wiederholung der Versuche von Fittig und Liebmann zu erwarten.

#### *Darstellung der Methylnaphthylparaconsäuren.*

Aus einer großen Reihe von Versuchen<sup>1)</sup> ergab sich folgende Methode als zweckmäßig zur Darstellung der Methylnaphthylparaconsäuren.

7,8 g (1 Mol.) trockner  $\beta$ -Naphthaldehyd werden mit 12,32 g (1,4 Mol.) scharf getrocknetem brenzweinsäurem Natron innig gemischt und in einem Rundkolben mit 10 g frisch destilliertem Eisessig befeuchtet. Der gut verschlossene Kolben bleibt zur gleichmäßigen Durchfeuchtung über Nacht stehen. Dann wird der Kolben nach oberflächlicher Benetzung mit etwa dem 6. Teil der anzuwendenden 8,92 g (1,75 Mol.) Essigsäureanhydrid in ein auf 108—111° erwärmtes Ölbad gebracht und im Verlaufe von 24 Stunden das übrige Anhydrid aus einem kapillar ausgezogenen Tropftrichter durch den Rückflußkühler zugegeben. Bis sich die Masse vollständig ver-

<sup>1)</sup> Vgl. Dissertation.

flüssigt hat, sorgt man durch Neigen des Kühlers für möglichst gleichmäßige Verteilung des Anhydrids. Wenn alles eingetragen ist, wird noch 3 Stunden weiter erwärmt; während des Erkaltsens verteilt man die Masse durch Umschwenken auf die Gefäßwandung, da der Kolben sonst leicht springt. Dann gibt man etwa 150 ccm siedenden Wassers hinzu, rührt durch kurzes Einleiten eines Dampfstromes die am Boden liegende dicke schmierige Masse ordentlich durch, kocht nochmals kurze Zeit auf und filtriert durch zwei übereinander gestellte Trichter. Der obere heizbare Trichter trägt ein einfaches nasses Faltenfilter, der untere einfache ein doppeltes. Zur Zurückhaltung des braunen Öls hat sich ein auf die Filter gelegter nasser flacher Wattebausch gut bewährt.

Das Auskochen wird 5—6 mal mit gleich großen Wassermengen wiederholt; der schmierige Rückstand wird erst zuletzt aufs Filter gebracht, das dann mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Man erhält so ein wenig gefärbtes Filtrat, aus dem die geringe Menge gelösten Naphthaldehyds durch Dampfdestillation entfernt wird. Aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung werden die Paraconsäuren durch konz. Salzsäure fast rein weiß gefällt; zur völligen Abscheidung kühlt man im Eisschrank ab. Aus den Mutterlaugen kann man durch Eindampfen noch eine geringe Menge stark verunreinigter Säuren gewinnen.

Die in Wasser unlöslichen harzigen Rückstände werden zur Wiedergewinnung des nicht verbrauchten Naphthaldehyds mit Dampf destilliert; die zurückbleibende wäßrige Lösung, etwa 300 ccm, wird heiß durch ein Filter mit Wattebausch filtriert, Filter und Rückstand noch einige Male mit je 200 ccm Wasser ausgekocht. Aus den mit Tierkohle entfärbten Lösungen erhält man beim Ansäuern noch beträchtliche Mengen rein weißer Säuren. Die Ausbeute an Paraconsäuren betrug 9,95 bis 10,35 g neben 1,15 bis 1,3 g wiedergewonnenem Aldehyd.

im Mittel etwa 88 Proz. der auf verbrauchten Aldehyd berechneten.

*Trennung der Methylnaphthylparaconsäuren.*

Die rohen Methylnaphthylparaconsäuren stellten ein weißes, anscheinend amorphes Pulver dar, welches zwischen 100 und 140° schmolz. Sie reduzierten Baeyers Reagens, enthielten also ungesättigte Verbindungen beigemischt. Um diese zu entfernen, wurden 18 g im Soxhletapparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei durch Umhüllung des Extraktionsgefäßes mit Wolle für möglichst hohe Temperatur gesorgt wurde, da kalter Schwefelkohlenstoff die Verunreinigungen sehr schwer löst. Nach 15 stündiger Behandlung waren 15,15 g ungelöst, von denen nach Aufnehmen in Natriumbicarbonatlösung, Kochen mit Tierkohle und Fällen mit Salzsäure 14 g wiedergewonnen wurden. Diese wurden in 250 ccm heißen, 60 prozentigen Alkohols gelöst. Nach 48 stündigem Stehen in Eis hatten sich 3,9 g große wasserhelle Krystalle, A, abgeschieden, die bei 196—199° unter Kohlensäureentwicklung schmolzen.

Die Mutterlauge gab bei zweitägigem Stehen in Eis 0,35 g einer Krystallisation B von kreidigem Aussehen. Schmelzp. 150—176°. Das Filtrat wurde mit  $\frac{1}{3}$  Volum Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank hatte sich eine sehr voluminöse Ausscheidung C gebildet; 3,78 g, Schmelzp. 160—168°. Bei weiterem Stehen schieden sich noch 1,05 g D aus. Schmelzp. 135 bis 145°.

Die Ausscheidungen C und D wurden mit 40 prozentigem Alkohol gedeckt; das Volum der Lösungen betrug jetzt 580 ccm. Auf Zusatz von 145 ccm Wasser erfolgte eine Fällung E, 2,65 g, Schmelzp. 125—145°. Auf weiteren Zusatz von Wasser schied sich nur noch wenig aus, durch Abdestillieren des Alkohols wurden noch niedrig schmelzende und stark gefärbte Krystallisationen erhalten. Die Fraktionen A bis E, 11,75 g, waren



frei von ungesättigten Säuren. Fraktion A gab bei ein- oder zweimaligem Lösen in 60 prozentigem Alkohol und langsamer Krystallisation bei Zimmertemperatur 3,3 g reine Methylnaphthylparaconsäure.

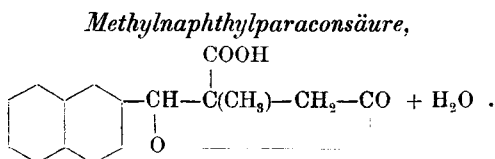
Die Mutterlaugen wurden mit zur Fraktionierung von neuen Rohprodukten verwendet, denen auch die Fraktion B zugesetzt wurde.

Fraktion C gab nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren aus 50 prozentigem Alkohol 2,5 g reiner Isosäure.

D und E wurden zusammen in 100 ccm 50 prozentigen Alkohols gelöst. Im Eisschrank wurde eine Krystallisation erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel 1,5 g reine Isosäure ergab. Aus dem Filtrat kamen im Eisschrank noch 0,5 g der hochschmelzenden Säure.

Aus den Mutterlaugen konnten scharf schmelzende Körper nicht mehr isoliert werden. Aus 18 g Rohprodukt wurden also 3,8 g reine Methylnaphthylparaconsäure und 4 g Isosäure gewonnen. Im wesentlichen gleichartig verliefen die übrigen Trennungsversuche; das verschiedenartige Aussehen der beiden Säuren erleichterte bei einiger Übung die nicht ganz einfache Arbeit.

Einige Male wurde das Rohprodukt ohne vorherige Reinigung mit Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Auch so wurde die hochschmelzende Säure glatt erhalten, doch bot die Reinigung der Isosäure große Schwierigkeiten. In dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Teile konnte von der hochschmelzenden Säure nichts nachgewiesen werden, wohl aber geringe Mengen der Isosäure.



Die Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in wasserhellen, anscheinend monoklinen Krystallen mit

1 Mol. Wasser. Langsam erhitzt, sintert sie bei 198 bis 199° und schmilzt bei 199—200° unter Abspaltung von Kohlensäure; zuweilen wird die Schmelze erst bei 205° völlig klar.<sup>1)</sup> Die wiedererhärtete Schmelze sintert erst bei 204—205° und schmilzt bei 205—207°. Auch die entwässerte Säure zeigt diesen höheren Schmelzpunkt.

In heißem Wasser ist die Säure schwer, in kaltem fast gar nicht löslich. Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Anilin und Nitrobenzol nehmen sie schon in der Kälte, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff beim Erhitzen leicht auf. In Petroläther und Ligroin ist sie auch in der Wärme schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich.

Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Säure:

- I. 0,1678 g gaben 0,4133 CO<sub>2</sub> und 0,0815 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2013 g „ 0,4940 CO<sub>2</sub> „ 0,0950 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1912 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0120.  
 IV. 0,1737 g, im Vakuum getrocknet, verloren bei 100 bis 102° 0,0114.

	Ber. für	Gef.			
	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	I	II	III	IV
C	66,64	67,18	66,93	—	—
H	5,60	5,43	5,28	—	—
H <sub>2</sub> O	6,25	—	—	6,28	6,56

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

- I. 0,1623 g gaben 0,4250 CO<sub>2</sub> und 0,0735 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1792 g „ 0,4717 CO<sub>2</sub> „ 0,0777 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	I	II
C	71,08	71,42	71,79
H	5,22	5,07	4,85

*Isomethylnaphthylparaconsäure*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Isosäure sind denen der hochschmelzenden Säure sehr ähnlich, nur ist sie in

<sup>1)</sup> Wärmt man das Bad auf 170° vor und erhitzt schnell, so findet man den Schmelzpunkt einige Grad tiefer, weil das Krystallwasser nicht schnell genug entweichen kann.

allen angeführten Lösungsmitteln, besonders in Schwefelkohlenstoff, etwas leichter löslich. Sie krystallisiert stets wasserfrei, meist in kreideartigen Warzen, die aus sehr kleinen unscharf begrenzten Blättchen bestehen. Bei ganz langsamer Ausscheidung aus 50 prozentigem Alkohol bilden sich auch besser ausgebildete, denen der isomeren Säure ähnliche Krystalle. Der Schmelzpunkt liegt bei  $174\text{--}175^\circ$ , bei langsamem Erhitzen tritt infolge von Kohlensäureabspaltung einige Grade vorher Sintern ein.

- I. 0,1443 g, bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben 0,3804  $\text{CO}_2$  u. 0,0644  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1989 g, lufttrocken, gaben 0,5209  $\text{CO}_2$  und 0,0907  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gef.	
		I	II
C	71,08	71,89	71,42
H	5,22	4,99	5,10

### *Destillation der Methylnaphthylparaconsäuren.*

Bei schneller Destillation gehen die Methylnaphthylparaconsäuren größtenteils unzersetzt über, auch bei längerem Erhitzen auf  $250^\circ$  bleibt viel Paraconsäure unverändert. Bei langsamer Destillation unter Atmosphärendruck werden die Säuren zwar völlig zersetzt, doch tritt zugleich starke Verharzung ein. Am besten bewährte sich die Destillation unter vermindertem Druck, wenn gleich auch hier stets unveränderte Paraconsäure überging, welche die Reinigung der Methylnaphthylisocrotonsäure sehr erschwerte.

Destilliert wurde aus einer Glasretorte, deren fast senkrecht nach unten gebogener Hals mit einem Kolben verbunden war, an den sich ein U-Rohr mit zwei Kugeln und dann ein Fraktionierkolben schloß, dessen Ansatzrohr zur Pumpe führte. Sämtliche Vorlagen waren mit Natriumbicarbonatlösung beschickt. Die Destillation begann unter starker Kohlensäureentwicklung, wenn die Temperatur im Metallbade auf  $255\text{--}260^\circ$  gestiegen war, am lebhaftesten war sie bei  $290^\circ$ , zuletzt wurde noch bis  $320^\circ$  erhitzt. In der Retorte blieb eine dicke, braune Schmiere.

Die vereinigten Bicarbonatlösungen wurden mit dem darauf schwimmenden gelben Öl unter Vermeidung starker Belichtung gründlich durchgeschüttelt, dreimal mit Äther extrahiert, mit Kohle gekocht und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen im Eisschrank wurden die ausgeschiedenen Säuren abgesaugt.

Das beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende Öl wurde mit 2 prozentiger Natronlauge digeriert und das Gemisch 2—3 mal mit Äther extrahiert. Der Äther nahm neben dem Naphthylbutylen auch sämtliches Methylphenanthrol auf, in der dünnen Natronlauge blieben nur die sehr geringen Mengen von Naphthylisovalerolacton zurück, sie wurden durch Ansäuern der mit Kohle gekochten Lösung ausgeschieden. In Alkohol und Äther ist das Lacton leicht löslich, ebenso in heißem Wasser, aus dem es beim Erkalten als sehr feinkörniges, schwer filtrierbares Pulver ausfällt. Von kalter Soda-lösung wird es nicht aufgenommen; aus der Lösung in verdünnter Natronlauge fällt es beim Ansäuern meist harzig. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Die ätherische Lösung wurde verdunstet und der Rückstand wieder mit 2 prozentiger Natronlauge geschüttelt, wobei das Naphthylisobutylen als braunes Öl zurückblieb. Die zeisiggrüne alkalische Lösung, die sich an der Luft schnell bräunte, wurde mehrmals durch nasse Faltenfilter filtriert, um sie von Naphthylbutylen zu befreien. Durch Kohlensäure wurde das Methylphenanthrol als schleimiger Niederschlag gefällt, der bei längerem Einleiten krystallisierte und durch nochmaliges Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure gereinigt wurde.

Da sich die aus den beiden reinen Methylnaphthylparaconsäuren gewonnenen Destillationsprodukte in ihren physikalischen Eigenschaften nicht unterschieden und sich auch durch die Schmelzpunkte der Mischproben als identisch erwiesen, wurde bei den späteren Versuchen gleich das rohe Kondensationsprodukt von  $\beta$ -Naphth-

aldehyd und brenzweinsaurem Natron der Destillation unterworfen. Auch so wurden nur dieselben Produkte erhalten; ihre Reinigung war zwar weniger leicht, als bei Verwendung der reinen Paraconsäuren, aber bei weitem nicht so umständlich und verlustreich wie die Trennung der Säuren. Begreiflicherweise entstanden auch dieselben Produkte, wenn das unzerlegbare Gemisch destilliert wurde, welches bei der Trennung der Säuren zurückbleibt.

**Methylnaphthylisocrotonsäure**,  $C_{10}H_7 \cdot CH=C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ .

Die Säuren, welche dem Destillationsprodukte durch Natriumbicarbonat entzogen werden, bestehen zum größten Teil aus unveränderten Paraconsäuren. Man digeriert das trockne, feingepulverte Säuregemisch mit viel kaltem, frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff, entfernt die ungelösten Paraconsäuren und destilliert die Hälfte bis drei Viertel des Schwefelkohlenstoffs ab. Beim Erkalten scheidet sich die Naphthylisocrotonsäure in Gestalt schillernder rechteckiger Blättchen aus. Die Operation wird wiederholt, bis die Säure den konstanten Schmelzpunkt  $137-138^\circ$  zeigt.

Die Säure ist mit Wasserdampf nicht oder nur äußerst wenig flüchtig. In Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht, in Petroläther und Ligroin schwer. Aus heißem Wasser, in dem sie sich sehr schwer löst, kommt sie in prächtigen, schimmernden Krystallfittern; in ähnlicher Form erhält man sie beim Versetzen der Lösung in Äther oder Schwefelkohlenstoff mit Petroläther. Sie reduziert sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte sofort.

Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz.

I. 0,1028 g gaben 0,3012  $CO_2$  und 0,0566  $H_2O$ .

II. 0,0976 g „ 0,2865  $CO_2$  „ 0,0554  $H_2O$ .

	Ber. für	Gef.	
	$C_{15}H_{14}O_2$	I	II
C	79,61	79,91	80,06
H	6,24	6,16	6,35

*2-Methyl-4-Phenanthrol.*

Das 2-Methyl-4-phenanthrol wird durch mehrmaliges Fällen der Lösung in 2 prozentiger Natronlauge durch Kohlensäure in fast rein weißen, dünnen, unregelmäßig begrenzten Blättchen erhalten, welche bei 120,5—121,5° schmelzen. Besonders in feuchtem Zustande ist es sehr lichtempfindlich. Mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig, aus dem emulsionsartigen Destillat scheidet es sich nur langsam und durch Oxydation gefärbt aus. In heißem Wasser löst es sich und scheidet sich beim Erkalten aus; doch ist Wasser kein geeignetes Krystallisationsmittel; besser verwendet man verdünnten Alkohol. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine orangerote, mit Chlorkalklösung eine citronengelbe Fällung. Aus der Lösung in stark verdünntem Alkali wird es durch Äther leicht herausgenommen.

Aus 15 g roher Paraconsäure wurden nur 0,45 g rohes Phenanthrol gewonnen.

I. 0,1568 g gaben 0,4986 CO<sub>2</sub> und 0,0831 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1321 g „ 0,4213 CO<sub>2</sub> „ 0,0722 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O	Gef.	
		I	II
C	86,50	86,72	86,98
H	5,82	5,92	6,11

*2-Methyl-4-acetoxypheanthren, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O.COCH<sub>3</sub>.*

Das Methylphenanthrol wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Stunden gekocht. Dann wurde das überschüssige Anhydrid mit verdünnter Soda-lösung vorsichtig zersetzt, die Acetverbindung mit Äther aufgenommen und nach Verdunsten des Äthers ein- bis zweimal aus verdünntem Alkohol mit Hilfe von Tierkohle umkrystallisiert. Sie schied sich in feinen Nadeln oder schillernden Blättchen, zuweilen auch zunächst als Öl ab, das bald erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 110,5 bis 111,5°. Die aus beiden Paraconsäuren gewonnenen Präparate erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt und den der Mischprobe als identisch.

0,1109 g gaben 0,3330  $\text{CO}_2$  und 0,0567  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gef.
C	81,56	81,90
H	5,65	5,72

### 2-Methylphenanthren.

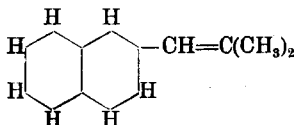
0,45 g Methylphenanthrol wurden mit gereinigtem Zinkstaub im Wasserstoffstrom aus einem Verbrennungsrohr destilliert. Das krystallinische Destillat — 0,37 g — löste sich in Alkohol mit starker blauer Fluorescenz. Aus der mit Kohle gekochten Lösung schied sich auf Zusatz von wenig Wasser das Methylphenanthren in farblosen, glitzernden Blättchen ab, welche nochmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Kali, um etwa unverändertes Methylphenanthrol in Lösung zu halten, umkrystallisiert wurden. Die Substanz schmolz scharf bei  $52-53^\circ$ .

0,1144 g gaben 0,3939  $\text{CO}_2$  und 0,0651  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$	Gef.
C	93,75	93,91
H	6,25	6,37

Das von Pschorr und Quade hergestellte 3-Methylphenanthren schmolz bei  $65^\circ$  und krystallisierte aus Alkohol in langen glänzenden Stäbchen. Das Gemisch der beiden Präparate wurde schon beim Zusammenreiben klebrig und sinterte im Schmelzpunktsröhrchen bei Handwärme völlig zusammen, bei  $40-42^\circ$  war es klar geschmolzen. Die beiden Methylphenanthrene sind demnach sicher nicht identisch.

### Naphthylisobutylen, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ ,



Das in Alkali unlösliche Öl bildete immer den größten Teil des Destillationsproduktes der Methylnaphthylparaconsäuren. Nach einem geringen Verlauf gingen etwa drei

Viertel bei 282—287° über, während eine tiefbraune, dickflüssige Masse zurückblieb. Das Destillat gab beim Schütteln mit Natriumbisulfit eine krystallinische Abscheidung. Durch Destillation mit Sodalösung wurde daraus der bei 60° schmelzende  $\beta$ -Naphthaldehyd gewonnen und durch den Schmelzpunkt der Mischprobe mit einem Vergleichspräparat identifiziert. Das vom Naphthaldehyd befreite farblose Öl besaß einen angenehmen fenchelartigen Geruch; es sott konstant bei 287—288°.

I. 0,1943 g gaben 0,6586 CO<sub>2</sub> und 0,1357 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1581 g „ 0,5324 CO<sub>2</sub> „ 0,1080 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für	Gef.	
	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	I	II
C	92,25	92,44	91,84
H	7,75	7,81	7,64

### Nachtrag zu der Abhandlung: „Über die Sulfonierung des Benzols.“

(Diese Annalen 378, 352 [1911].)

Den wechselseitigen Übergang von Benzolmeta- und paradisulfonsäure ineinander beim Erhitzen mit Schwefelsäure haben bereits vor uns Holleman und Polak beobachtet und eingehender untersucht, indem sie die Mengen der entstandenen Säuren, ohne diese zu trennen, auf sehr interessante Weise aus den Schmelzpunkten der Gemische ihrer Chloride erschlossen. Mit dem Einfluß von Katalysatoren (außer Wasser) haben sie sich nicht beschäftigt. In einem Falle haben sie durch 168 stündiges Erhitzen der Parasäure auch ohne Katalysator 67 Proz. Metasäure erhalten, also offenbar das von uns ermittelte Gleichgewicht erreicht. Die Arbeit hat sich unserer Kenntnis entzogen, weil sie nur als Inauguraldissertation von Polak, Amsterdam 1908, und in den Berichten der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam (Januar 1909) veröffentlicht und



in der Monographie von Holleman: „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern“. Leipzig 1910 (im Chemischen Zentralblatt angezeigt am 21. September 1910) besprochen ist.

Erst nach dem im Juli 1910 erfolgten Abschluß unserer am 25. November 1910 bei der Redaktion der **Annalen** eingelaufenen Abhandlung ist die Arbeit an leichter auffindbarer Stelle, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **29**, 416 (ohne Datum, hier eingegangen am 10. Dezember 1910), erschienen.

---

**Nachtrag zu der Abhandlung von Behrend  
und Struve: „Über die Oxydation des  
Methyluracils.“**

(Diese **Annalen** **378**, 153 [1911].)

Herr Wheeler macht uns freundlichst darauf aufmerksam, daß er die Uracilcarbonsäure, welche wir aus dem Amid und dem von Müller beschriebenen Ester erhalten haben, nach der zuletzt genannten Methode bereits früher (*Americ. chem. Journ.* **38**, 358 [1907]) dargestellt hat. Wir hatten das leider bisher übersehen.

Behrend.

---

(Geschlossen den 7. März 1911.)

---

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

---

~~IV. 5. 10. 5.~~

**Fachbücherel**  
**DEUTSCHE HOFFMANN-LA ROCHE AKT.-GEB.**

**Karteinummer** **IV f 5 K**